Ueber Kohlenstoffsiebenringe aus p-Xylol und Diazoessigester.

Inaugural-Dissertation,

zur

Erlangung der Doktorwürde

der hohen

philosophischen Fakultät der Kgl. Universität Breslau

vorgelegt

und mit ihrer Genehmigung veröffentlicht

von

Paul Schulze

aus Schulzendorf.

ACAD. LANDWIRT. BIBL.

Mittwoch, den 29. Juni 1910, mittags 12 Uhr

im Musiksaal der Universität

Vortrag:

Die alkoholische Gärung des Zuckers.

Breslau

Druck von H. Fleischmann

1910.

Gedruckt mit Genehmigung der philosophischen Fakultät der Kgl. Universität Breslau.

Referent: Geh. Reg.-Rat Prof. Dr. **Buchner**.

Das mündliche Examen hat stattgefunden am 25. Mai 1910.

Dem Andenken meines Vaters.

Inhalt.

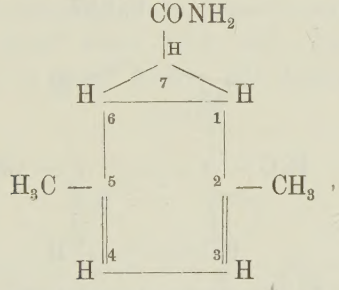
	Seite
Zusammenstellung der wichtigsten in der Arbeit beschriebenen Verbindungen	7—10
Theoretischer Teil	11—41
Einleitung	11—15
Die Kondensation	15—17
Das bicyclische Produkt	17—28
Derivate des Kohlenstoffsiebenringes	28—41
Experimenteller Teil	42—67
Darstellung des Diazoessigesters	42
Darstellung des Kondensationsproduktes	43
Methylester und Ammoniak	47
2,5-Dimethylnorcaradiëncarbonsäureamid	47
2,5-Dimethylphenylessigsäure	49
Δ 7,2,4 (2,5)-Dimethylcycloheptatriëncarbonsäure	49
Δ 7,2,5 (2,5)-Dimethylcycloheptatriëncarbonsäure	50
Verseifung des Kondensationsproduktes	51
Δ 7,2,5 (2,5)-Dimethylcycloheptatriëncarbonsäure mit Amid, Ag. Salz, Dibromid und Tetrabromid	54
p-Methylhydrozimtsäure	57
2,5-Dimethylphenylessigsäure	59
2,5-Dimethylcycloheptancarbonsäure	60
7-Brom-2,5-Dimethylcycloheptancarbonsäure	62
Δ 2,5 (2,5)-Dimethylcycloheptadiëncarbonsäure mit Dihydrobromid	64
Δ 2,6 (2,5)-Dimethylcycloheptadiëncarbonsäure	66

Digitized by the Internet Archive
in 2026

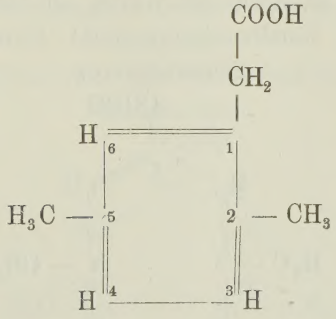
https://archive.org/details/IA41543119_0098

Die folgende Arbeit behandelt die bei der Kondensation von Diazoessigester mit p-Xylol entstehenden Produkte. Der besseren Uebersicht halber sollen vorher die wichtigsten in dieser Abhandlung beschriebenen Säuren nebst ihren Amiden und Bromderivaten aufgeführt werden, und neben ihrer Konstitutionsformel gleichzeitig kurz ihre Entstehung angegeben werden.

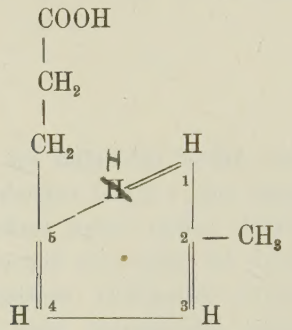
1) 2,5-Dimethylnorcaradiëncarbonsäureamid Sm.P. 163—164°
(aus dem Kondensationsprodukt mittels Ammoniak)



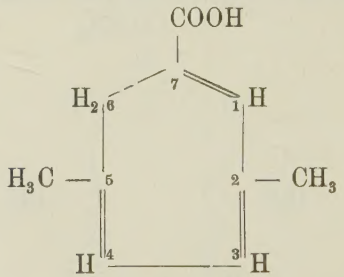
2) 2,5-Dimethylphenylessigsäure Sm.P. 128—129°
Amid Sm.P. 154°
(aus 1) beim Kochen mit verdünnter Schwefelsäure)



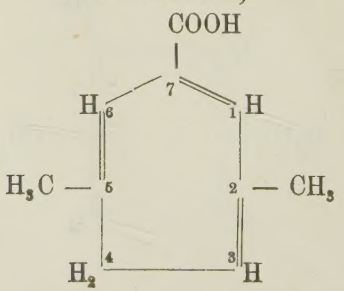
3) p-Methylhydrozimtsäure Sm.P. 116,5—117,5°
Amid Sm.P. 135°
(aus 1). bei höherer Temperatur)



4) Δ 7, 2, 4 (2,5)-Dimethylcycloheptatriëncarbonsäure Sm.P. 98—99°
(aus 1) beim Verseifen mit verdünnter Natronlauge)

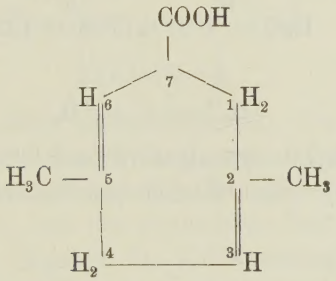


5) Δ 7, 2, 5 (2,5)-Dimethylcycloheptatriëncarbonsäure Sm.P. 136—137° Amid Sm.P. 136—137°, Dibromid Z.P. 126°, Tetrabromid Z.P. 186°
(aus 1). beim Erhitzen mit Wasser auf höhere Temperatur und aus dem Kondensationsprodukt beim Verseifen mit Schwefelsäure).

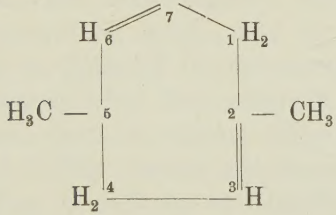


Von diesen Körpern konnte ausser den beiden schon bekannten Benzolderivaten nur die Säure 5) in grösseren Mengen dargestellt werden. Zur Aufklärung ihrer Konstitution wurde sie eingehend untersucht und dabei folgende Verbindungen erhalten.

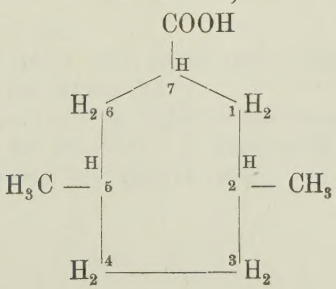
6) Δ 2,5 (2,5)-Dimethylcyclohepadiëncarbonsäure Sm.P. 38—40° Amid Sm.P. 138—142°, Dihydrobromid Sm.P. 120° (aus 5). durch Reduction mit Natriumamalgan)



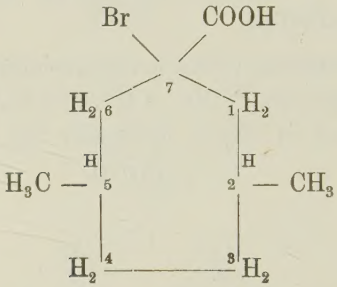
7) Δ 2,6 (2,5)-Dimethylcycloheptadiëncarbonsäure Sm.P. 81,5 bis 82,5° Amid Sm.P. 147—148° (aus 6) durch Kochen mit Alkali)



8) 2,5 - Dimethylcycloheptancarbonsäure (ölig) Amid Sm.P. 185—186°
(aus 5). durch Reduction mit Wasserstoff bei Gegenwart von Platinmohr)



9) 7-Brom-2,5-Dimethylcycloheptancarbonsäure Sm.P. 152 bis 153°
(aus 8 durch Bromierung)



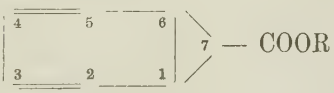
10) 2,5-Dimethylphenylessigsäure Sm.P. 128—129° (vgl. 2). (aus 5). durch Kochen mit Schwefelsäure).

Theoretischer Teil.

Einleitung.

Im Jahre 1885 beobachteten Th. Curtius und E. Buchner[1]) dass beim Erhitzen von Diazoessigester mit aromatischen Kohlenwasserstoffen der Stickstoff des ersteren abgespalten wird, und der zweiwertige Rest = CH·COOR· sich mit einem Molekül des Kohlenwasserstoffs verbindet. Der Konstitutionsermittelung der Reaktionsprodukte stellten sich anfangs grosse Schwierigkeiten entgegen, da es nicht gelang kristallisierende Derivate dieser Ester zu erhalten.

Erst nach einer Reihe von Jahren ist es dann E. Buchner mit seinen Schülern[2]) gelungen, den Reaktionsverlauf, zunächst beim Benzol und Diazoessigester, völlig aufzuklären. Die genaue Untersuchung zeigte, dass der Diazoessigester unter Abspaltung von Stickstoff und Sprengung einer Doppelbindung in den aromatischen Kern eingreift, unter Bildung eines Körpers mit einem bicyclischen Ringsystem, welches aus einem 6 und 3 Ring besteht und dessen äussere Peripherie einen 7 Ring bildet, wie es folgende Konstitutionsformel veranschaulicht[3]).



[1]) Ber. **18**,2377 (1885).

[2]) Ber. **29**,106 (1896), Ber. **30**,632 (1897), Ber. **31**,2241 (1898), Ber. **33**,684 (1900), Ber. **34**,982 (1901).

[3]) Die hier und auch im folgenden stets benutzte Nomenclatur und Nummerierung ist die von A. v. Baeyer für bicyclische Ringsysteme vorgeschlagene. Ber. **33**,3771 (1900).

Den diesem Körper zu Grunde liegenden gesättigten Kohlenwasserstoff bezeichnete Buchner als Norcaran[1]). Wegen seines engen Zusammenhanges mit dem Caron, welches nach den Untersuchungen A. v. Baeyer's[2]) denselben bicyclischen Ring enthält. Das Kondensationsprodukt selbst ist demnach ein Δ 2,4 Norcaradiën-7-Carbonsäureester. Den Beweis für die Richtigkeit obiger Konstitutionsformel hat Buchner durch Ueberführung des Körpers in Derivate der drei in ihm vorhandenen Ringsysteme geführt, in dem er durch Sprengung der betreffenden Bindungen daraus Cycloheptatriën-, Benzol- und Trimethylen-Derivate darstellte.

Spätere Arbeiten haben gezeigt, dass bei Anwendung von Toluol[3]) und m-Xylol[4]) die Reaktion in derselben Weise verläuft, unter Bildung eines 3-Methyl- resp. 3,5-Dimethylnorcaradiëncarbonsäureesters. Bei allen Kondensationen haben sich aber die Norcaradiënderivate wegen ihrer Unbeständigkeit bei höherer Temperatur bereits teilweise in Cycloheptatriënderivate umlagert, und die aus Toluol und m-Xylol erhaltenen Produkte bestanden im wesentlichen bereits aus den letzteren.

Von diesen können aber in beiden Fällen eine grosse Anzahl Δ-Isomerer[5]) entstehen, und in der Tat gelang es aus den bei der Verseifung der Ester entstehenden Säuren stets nur einen Teil fester einheitlicher Produkte zu gewinnen, während der grössere Teil ein öliges Gemenge von Isomeren darstellte, das sich nicht trennen liess.

Aus im folgenden näher dargelegten Gründen war anzunehmen, dass bei der Einwirkung von Diazoessigester auf p-Xylol ein Dimethylnorcaradiëncarbonsäureester entstehen

---

[1]) Ber. **33**,3454 (1900).

[2]) Ber. **27**,1915 (1894) Ber. **29**,3 (1896).

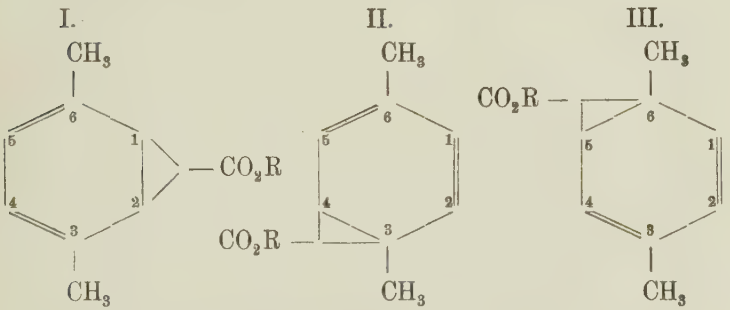
[3]) Buchner und Feldmann Ber. **36**,3509 (1903).

[4]) Buchner und Delbrück, Ann. d. Chem. **358**,1 (1908).

[5]) Als Δ-Isomer sollen entsprechend dem Vorschlage K Delbrücks, solche Körper bezeichnet werden, welche sich nur durch die Stellung der Doppelbindungen unterscheiden. Buchner u. Delbrück Ann. d Chem. **358**,3 (1908), Delbrück, Diss. Berlin 1907.

würde, in dem die beiden Methylgruppen symmetrisch zur Carboxylgruppe stehen. Aus einem solchen kann aber ebenso wie aus dem Norcaradiëncarbonsäureester, bei der Ueberführung in einen Siebenring zunächst nur eine Dimethylcycloheptatriëncarbonsäure entstehen, gleichgültig ob die neue Doppelbindung in 7,1- oder 6,7-Stellung tritt; auch die Zahl der bei der Wanderung einer oder mehrerer Doppelbindungen aus dieser Säure darstellbaren Δ-Isomeren ist nicht grösser als bei der aus dem Benzol erhaltenen Säure. Da aus diesem Grunde eine grössere Aussicht auf Isolierung der einzelnen bestand, als bei den bisher verwendeten Benzolhomologen, so habe ich auf Veranlassung von Herrn Geheimrat Prof. Dr. Buchner die Kondensation mit p-Xylol ausgeführt und die dabei entstehenden Produkte näher untersucht.

Wirkt der Diazoessigester in der oben beschriebenen Weise auf p-Xylol ein, so können unter Sprengung einer der drei Doppelbindungen folgende Körper entstehen[1]).



Ein Blick auf diese Formeln zeigt sofort, dass die Körper der Formeln zwei und drei identisch sind. Ebenso ist leicht ersichtlich, dass dieselben Norcaradiënverbindungen

[1]) Dasselbe gilt wenn man die zentrische Formel für den Benzolring annimmt, denn bei der stets in o-Stellung stattfindenden Addition lagern sich die anderen zentrischen Bindungen in zwei gewöhnliche Doppelbindungen um. Der Einfachheit halber soll daher im folgenden stets nur die Kékulésche Formel verwendet werden.

entstehen müssen, wenn man die Doppelbindungen in 1,2; 3,4 und 5,6-Stellung annimmt. Wenn man ferner von Δ-Isomeren und Raumisomeren absieht, deren Bildung wohl möglich, deren Auftreten aber bei den Norcaradiënderivaten nie beobachtet worden ist, so sind also aus dem p-Xylol nur 2 isomere Dimethylnorcaradiëncarbonsäureester nach der Theorie möglich.

Es war von vornherein äusserst wahrscheinlich, dass nur der 2,5-Dimethylnorcaradiëncarbonsäureester (Formel I.) entstehen würde. Nach allgemeinen Erfahrungen zeigen nämlich quartär gebundene Kohlenstoffatome die geringste Reaktionsfähigkeit, und ebenso ist die Neigung zur Bildung eines Kohlenstoffatoms, das mit vier anderen verbunden ist, äusserst gering. Dies ist auch bei der Einwirkung des Diazoessigesters auf den Benzolkern auf Grund der bisherigen Erfahrungen der Fall, denn im Toluol und m-Xylol hat der Diazoessigester eine Doppelbindung gesprengt, deren beide Kohlenstoffatome keine Methylgruppe tragen, sondern möglichst weit von denselben entfernt stehen. Die Methylgruppen üben aber wie Buchner und seine Mitarbeiter hervorheben, einen noch weitergehenden orientierenden Einfluss inbezug auf den Ort des Eingriffs des Diazoessigesters aus, und zwar tun sie dies in derselben Weise, wie sie bei einer Substitution die Stelle des Eintrittes des neuen Substituenten bestimmen. Sowohl beim Toluol wie beim m-Xylol ist eine Doppelbindung mit dem Diazoessigester in Reaktion getreten, deren eines Kohlenstoffatom bei einer Substitution den neuen Substituenten tragen würde.

Da die Stellung der Doppelbindungen im Benzolkern nicht festliegt, (sondern nur an jedem Kohlenstoffatom eine stehen muss), so kann man wohl auf Grund der bisherigen Erfahrungen sagen: Der Diazoessigester tritt mit dem durch die Substitutionsregel bestimmten Kohlenstoffatom und demjenigen, von dessen Nachbaratomen in Reaktion, welches am weitesten von den vorhandenen Substituenten entfernt ist.

Betrachtet man nun das p-Xylol, so sieht man sofort, dass hier die Verhältnisse besonders günstig sind. Denn in

diesem steht jedes der 4 tertiär gebundenen Kohlenstoffatome in o-Stellung zu einem der beiden durch eine Methylgruppe belasteten. und in m-Stellung zum anderen. Sie sind also alle nicht nur gleich weit entfernt von den beiden Methylgruppen, sondern sind auch völlig gleichwertig inbezug auf eine Substitution, denn bei 2 in p-Stellung befindlichen Substituenten tritt der neue in o-Stellung zu einem der beiden vorhandenen, d. h. an eins der 4 tertiär gebundenen Kohlenstoffatome. Da nun nach der Kékuléschen Formel eins und zwar nur eins dieser beiden benachbarten Kohlenstoffatompaare (6,1 und 3,4) durch eine Doppelbindung verbunden sein muss, so ist diese für eine Reaktion mit dem Diazoessigester besonders begünstigt. Die folgende Untersuchung wird zeigen, inwieweit sich die hier ausgespochenen Erwartungen erfüllt haben.

Die Kondensation.

Wie die früheren Arbeiten gezeigt haben, geht die Reaktion zwischen Diazoessigester und den Doppelbindungen des Benzolkerns erst bei ziemlich hoher Temperatur vor sich. So verläuft die Kondensation von Diazoessigester und m-Xylol bei 115—120° nur äusserst langsam und unvollkommen, während sie bei der 20° höher liegenden Siedetemperatur des m-Xylols mit verhältnismässig guter Ausbeute in ziemlich kurzer Zeit stattfindet. Buchner und Delbrück erhielten durch vier- bis fünfstündiges Kochen von Diazoessigester mit der 10fachen Menge m-Xylol eine Ausbeute von 60—65 %. Da die Siedepunkte des m- und p-Xylols nur um einen Grad auseinander liegen, so war zu hoffen, dass die beim m-Xylol benutzte Versuchsanordnung sich auch für die Kondensation mit p-Xylol eignen würde. Die in dieser Richtung ausgeführten Versuche lieferten in der Tat beim Äthylester eine fast ebenso gute Ausbeute, wie sie die genannten Autoren erhalten haben, nämlich 53—55 %, während sie beim Methylester etwas geringer ist, was sich durch die leichtere Zersetzlichkeit des Diazoessigmethylesters erklärt. Um die Ausbeute zu erhöhen, wurde noch versucht

den durch p-Xylol verdünnten Diazoessigester allmählich zum siedenden Xylol zutropfen zu lassen. Aber ebensowenig wie beim m-Xylol gelang es auf diesem Wege beim m-Xylol eine grössere Ausbeute an Kondensationsprodukten zu erhalten.

Die Anwendung der hohen Temperatur hat aber einen grossen Nachteil, denn, wie schon in der Einleitung erwähnt, lagern sich die zunächst entstehenden Norcaradiëncarbonsäureester hierbei zum Teil in Cycloheptatriënderivate um, und so fand sich beispielsweise in dem bei der Siedetemperatur des m-Xylols hergestellten Produkte das Norcaradiënderivat überhaupt nicht mehr vor. Da auch im vorliegenden Falle nach obiger Methode nur geringe Mengen des bicyclischen Produktes erhalten werden konnten, so wurde, um ein an Norcaradiënderivat reicheres Kondensationsprodukt zu erhalten, noch ein anderer Weg zur Darstellung versucht.

Vor einiger Zeit hat nämlich A. Loose[1]) gezeigt, dass bei der Einwirkung von Diazoessigester auf Pinen die Gegenwart von Kupferpulver, einen reaktionserleichternden Einfluss ausübt. Loose ist es auf diesem Wege, allerdings in ziemlich schlechter Ausbeute, auch gelungen, den Norcaradiëncarbonsäureester bei der Siedetemparatur des Benzols darzustellen, während Buchner dazu bei einer Temperatur von 130—135° arbeiten musste.

Die mit p-Xylol und Diazoessigester bei Gegenwart von Kupfer ausgeführten Versuche zeigten jedoch, dass die Reaktion in diesem Falle im wesentlichen in ganz anderer Richtung verläuft, nämlich unter Bildung von Fumarsäureester. Eine Einwirkung des Diazoessigesters auf den Kohlenwasserstoff findet besonders bei niederer Temperatur nur in ganz geringem Masse statt. Bei siedendem Xylol dagegen wurde annähernd die von Loose beim Benzol erhaltene Ausbeute erreicht (15 %).

Theoretisch interessant ist die Bildung grosser Mengen von Fumarsäureester in diesem Falle, die auch Loose schon

---

[1]) Journ. f. prakt. Chem. (2) **79**,505 (1900)

beobachtet hat; denn dieser Körper ist bei den ohne Kupferzusatz ausgeführten Kondensationen bisher in keinem Falle beobachtet worden. Die Tatsache lässt auf einen verschiedenartigen Reaktionsverlauf in beiden Fällen schliessen. Die von Loose mit reinem Diazoessigester und Kupferpulver ausgeführten Versuche haben gezeigt, dass das Kupfer direkt Stickstoff abspaltend auf die aliphatische Diazogruppe einwirkt. Es tritt demnach in diesem Falle der dabei entstehende zweiwertige Rest = CH·COOR· in Reaktion. Dieser hat natürlich grosse Neigung seine freien Valenzen abzusättigen und dies wird im wesentlichen durch Zusammentritt zweier Radikale geschehen und nur in seltenen Fällen wird hierzu eine so beständige Doppelbildung, wie die des Benzolkerns, gesprengt werden. Die höhere Ausbeute bei siedendem Kohlenwasserstoff scheint darauf zurückzuführen zu sein, dass die Doppelbindungen in diesem Falle leichter spaltbar sind. Andererseits spricht die Tatsache, dass sich bei der Kondensation ohne Kupfer kein Furmarester bildet, entschieden dafür, dass in diesem Falle auch keine = CH · COOR · Gruppen in Reaktion treten. Es ist daher äusserst wahrscheinlich, dass die Reaktion hier, wie dies Buchner[1]) schon angenommen hat, in derselben Weise verläuft wie bei aliphatischen ungesättigten Verbindungen[2]) unter primärer Bildung stickstoffhaltiger 5 Ringe, welche jedoch wegen der hohen Temperatur den Stickstoff sofort abspalten.

Die Möglichkeit, das Kupferpulver zur Beschleunigung der Kondensation zwischen Diazoessigester und ungesättigten Verbindungen mit guter Ausbeute anzuwenden, wird daher wohl nur auf äusserst reaktionsfähige Doppelbindungen beschränkt bleiben.

Das bicyclische Produkt.

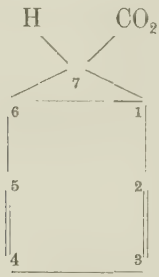
Das aus p-Xylol und Diazoessigester erhaltene Kondensationsprodukt zeigt beim Destillieren im Vakuum einen

[1]) Ber. **34**,988 (1901).

[2]) Buchner, Ann. d. Chem. **273**, 229; **284**, 221.

unscharfen Siedepunkt und beim Durchschütteln des Destillates lässt sich eine deutliche Schlierenbildung erkennen. Da diese beiden Tatsachen darauf hindeuten, dass kein einheitliches Produkt vorliegt, so war es höchstwahrscheinlich, dass das so erhaltene Kondensationsprodukt aus einem Gemenge von Norcaradiën- und Cycloheptatriënderivaten besteht.

Da beim Uebergang des Norcaranringes in einen reinen 7 Ring nach den bisherigen Beobachtungen stets eine Doppelbindung in α-Stellung zur Carboxylgruppe tritt, so zeigen diese Körper insofern einen wesentlichen Unterschied, als das Kohlenstoffatom 7, welches die Carboxylgruppe trägt, innerhalb des Ringes in dem einen Falle sekundär und im anderen tertiär gebunden ist, wie folgende Formeln zeigen:



Norcaradiëncarbonsäure
Carboxyl an sekundärem Kohlenstoffatom

Cycloheptatriëncarbonsäure
Carboxyl an tertiärem Kohlenstoffatom

Ester derartig verschiedener Konstitutionen kann man aber leicht trennen. E. Fischer und A. Dilthey[1] haben nämlich an den Beispielen des Benzoësäure- und Phenylessigsäureesters und an alkylierten Malonestern gezeigt, dass Ester, deren Carboxylgruppe an einem tertiären Kohlenstoffatom steht, durch Ammoniak nur äusserst schwer und unvollkommen in Amide übergeführt werden im Gegensatz zu solchen, deren Carboxylgruppe an ein primäres oder sekundäres gebunden ist.

[1]) Ber. **35**,844 (1902)

Durch Behandlung mit Ammoniak ist es denn auch gelungen aus dem rohen Norcaradiën- und 3-Methylnorcaradiëncarbonsäureäthylester die betreffenden Amide in reiner Form zu isolieren, während aus dem rohen 3,5-Dimethylnorcaradiëncarbonsäureäthylester mittels Ammoniak kein Amid erhalten wurde. Buchner und Delbrück erkannten, dass dies in der Grösse des Moleküls seine Ursache hatte, denn bei Verwendung von in derselben Weise hergestelltem Methylester erhielten sie das gewünschte Amid. Dass tatsächlich die Molekulargrösse bei der Ueberführung der Ester in die Amide eine sehr wesentliche Rolle spielt, hat H. Meyer[1]) vor mehreren Jahren an zahlreichen Versuchen gezeigt, die er mit alkylierten Malonsäureestern ausgeführt hat. Er hat gefunden, dass von einer Säure der Methylester beim Behandeln mit Ammoniak noch das Amid bilden kann, während der Äthylester nicht mehr angegriffen wird; weiter konnte er nachweisen, dass der Äthylester einer Säure sich inbezug auf die Amidbildung ebenso verhält, wie der Methylester der nächst höheren Homologen.

Schüttelt man nun das aus p-Xylol und Diazoessigäthylester erhaltene Kondensationsprodukt mit wässrigem bei 0° gesättigtem Ammoniak, so erhält man nach mehreren Wochen geringe Mengen eines Amids, welches sich aber bei der Behandlung mit Permanganat als gesättigt erweist. Aus dem Methylester dagegen gelingt es neben obigem Amid in mehreren Tagen einen Körper vom Schmelzpunkt 163—164° zu erhalten, welcher die Eigenschaften eines Norcaradiënderivates aufweist. Der grösste Teil des Esters bleibt auch hier unverändert. Aber auch in diesem Falle geht die Amidbildung beim Norcaradiëncarbonsäureester langsamer wie bei dem anderen. Auf Grund dieses verschiedenen Verhaltens der Ester war anzunehmen, dass in dem gegen Permanganat beständigen Amid die Carboxylgruppe an einem primären Kohlenstoffatom steht. Die Untersuchung dieses bei 135° schmelzenden Amides bestätigte diese Annahme,

[1]) Monatshefte **27**,1, 31. (1906).

denn es erwies sich durch Vergleich mit synthetisch hergestelltem Produkt als das bisher unbekannte p-Methylhydrozimtsäureamid.

Dieses Verhalten des Kondensationsproduktes, in welchem gleichzeitig Ester isomerer Säuren mit einer Carboxylgruppe an primärem, sekundärem und tertiärem Kohlenstoffatom vorliegen, hat also völlig die einerseits von E. Fischer und andererseits von H. Meyer beobachteten Tatsachen bestätigt. Von den Äthylestern wird nämlich nur der mit einer Carboxylgruppe an primärem, von den Methylestern die mit der Carboxylgruppe an primärem und sekundärem Kohlenstoffatom in das Amid verwandelt, während in beiden Fällen der Ester, dessen Carboxylgruppe sich an einem tertiärem Kohlenstoffatom befindet, nicht angegriffen wird.

Die auf diesem Wege erhaltene Ausbeute an bicyclischem Amid beträgt nur 5 % der Theorie. Trotz der geringen Menge, die infolgedessen von diesem Körper zur Verfügung stand, konnte mit Sicherheit nachgewiesen werden, dass es ein Norcaradiënderivat ist. In wässriger Sodalösung suspendiert wird es von Permanganat sofort oxydiert. An der Luft ist es äusserst unbeständig und färbt sich nach kurzer Zeit gelb. Mit konzentrierter Schwefelsäure gibt es eine charakteristische Rotfärbung, wie das 3-Methylnorcaradiëncarbonsäureamid, während das 3,5-Dimethylnorcaradiëncarbonsäureamid keine solche Farbenreaktion zeigt. Da die Untersuchung ergeben hat, dass das vorliegende Produkt das 2,5-Dimethylnorcaradiëncarbonsäureamid ist, so ist die Annahme von Buchner und Delbrück hinfällig, dass das Wasserstoffatom am Kohlenstoffatom 5 auf diese Farbbildung einen wesentlichen Einfluss hat, und der Ersatz desselben durch Methyl im 3,5-Dimethylnorcaradiëncarbonsäureamid wahrscheinlich das Ausbleiben einer Farbreaktion in dem Falle bedingt. Im 2,5-Dimethylnorcaradiëncarbonsäureamid ist nämlich nicht nur das Wasserstoffatom am Kohlenstoffatom 5, sondern auch das an dem zweiten in γ-Stellung zur Carboxylgruppe befindliche Kohlenstoffatom 2 durch Methyl ersetzt.

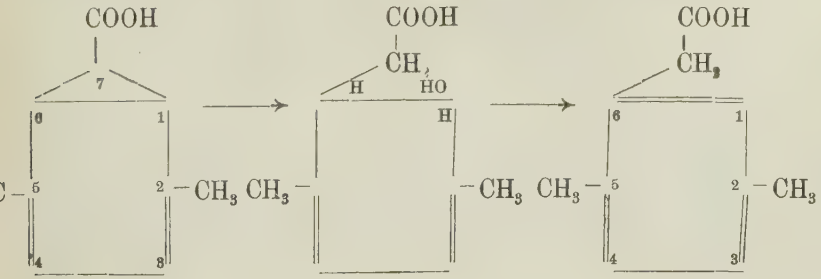
Die oben erwähnten Eigenschaften des Amides vom Schmelzpunkt 163—164° lassen schon darauf schliessen, dass es wirklich ein Norcaradiënderivat ist. Dies wird auch durch sein Verhalten bei der Verseifung und beim Erhitzen auf höhere Temperatur bestätigt. Hierbei zeigt es vollständig dieselben Eigenschaften, die Buchner als charakteristisch für das Norcaradiëncarbonsäureamid angegeben hat, indem es durch intramolekulare Umlagerung sowohl in Benzol- als auch in Cyclohepatriënderivate übergeht.

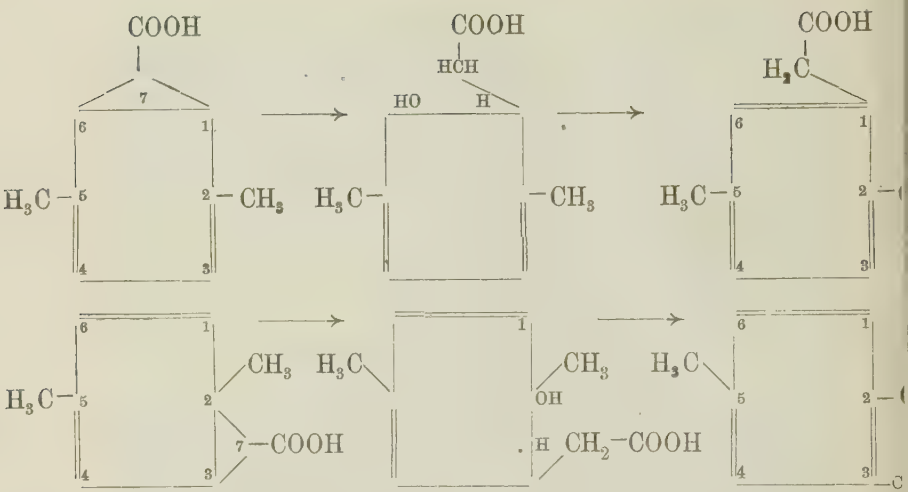
Überführung in Benzolderivate.

2,5 Dimethylphenylessigsäure.

Beim Verseifen des bicyclischen Amides mit verdünnter Schwefelsäure entsteht eine in sodaalkalischer Lösung gegen Permanganat vollständig beständige Säure, welche bei 128 bis 129° schmilzt. Eine Mischprobe mit 2,5-Dimethylphenylessigsäure, welche denselben Schmelzpunkt hat, zeigte keine Erniedrigung des Schmelzpunktes, so dass in dem Verseifungsprodukt sicher diese Säure vorliegt.

Die Bildung von 2,5-Dimethylphenylessigsäure war in diesem Falle auch zu erwarten, denn in dem isomeren und den niederen homologen Norcaradiëncarbonsäureamiden ist beim Verseifen mit Schwefelsäure stets eine der in α-Stellung zur Carboxylgruppe befindlichen Bindungen des Trimethylenringes gelöst worden unter Regenerierung einer Doppelbindung in 6,1-Stellung. Bei analogem Verhalten konnte aus den beiden aus p-Xylol möglichen Dimethylnorcaradiënderivaten nur die obige Säure entstehen. In den folgenden Formeln, welche dies veranschaulichen, ist die Umlagerung durch Wasseranlagerung und Wiederabspaltung erklärt:





Dimethylnorcaradiëncarbonsäuren — 2,5Dimethylphenylessigs

Hypothet. Zwischenprodukt.

Da bei einer Aufspaltung der Bindung 7,3 in der 2. Säure das Kohlenstoffatom 2 zwei Substituenten erhalten würde, so kann in diesem Falle kein Benzolderivat entstehen.

Da also aus den beiden bicyclischen Amiden auf diese Weise nur ein Benzolderivat bilden kann, so gibt diese Umlagerung keinen Aufschluss darüber, welches von den beiden Norcaradiënderivaten im Kondensationsprodukt vorliegt. Dagegen konnte durch die Bildung eines anderen Benzolderivates, nämlich der schon erwähnten p-Methylhydrozimtsäure festgestellt werden, dass der Eingriff des Diazoessigesters, wie zu erwarten war, tatsächlich in 6,1-Stellung stattgefunden hat.

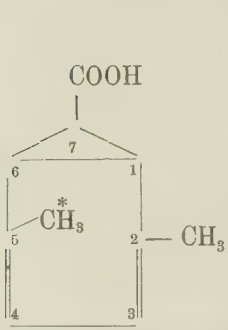
p-Methylhydrozimtsäure.

Es ist bei den geringen zur Verfügung stehenden Mengen zwar nicht gelungen das 2,5-Dimethylnorcaradiëncarbonsäureamid in p-Methylhydrozimtsäure überzuführen, aber es konnte auf indirektem Wege durch eine Reihe von Versuchen gezeigt werden, dass es nur der bicyclische Ester

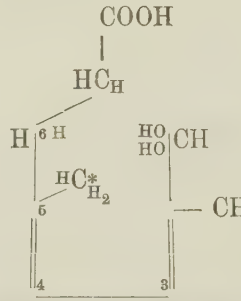
sein kann, der bei höherer Temperatur den p-Methylhydrozimtsäureester bildet. Der letztere findet sich, wie die Entstehung des zugehörigen Amides beim Behandeln mit Ammoniak beweist, schon im rohen Kondensationsprodukt vor, es war daher möglich, dass er durch eine Nebenreaktion entstände. Ein Versuch zeigte aber, dass das Kondensationsprodukt nach mehrstündigem Erhitzen auf 180° im evakuierten Schiessrohr beim Verseifen fast doppelt soviel p-Methylhydrozimtsäure liefert, wie vorher (12 % gegen 6,8 %). Hieraus geht hervor, dass der p-Methylhydrozimtsäureester erst aus einem im Kondensationsprodukt vorliegenden Körper entsteht. Sein Vorhandensein im Kondensationsprodukt ist wohl sicher darauf zurückzuführen, dass diese Umlagerung auch schon bei der Kondensationstemperatur in geringem Masse vor sich geht. Nach diesem Versuch konnte es sowohl ein bicyclischer als auch ein Siebenringester sein, welcher den p-Methylhydrozimtsäureester unter obigen Bedingungen bildet. Daher wurde Ester, welcher von Dimethylnorcaradiën- und p-Methylhydrozimtsäureester befreit war, in derselben Weise erhitzt. Die Entfernung dieser beiden Produkte war bei 2 Versuchen auf verschiedene Weise ausgeführt worden, nämlich in einem Falle durch Schütteln mit Ammoniak, im anderen durch längeres Kochen mit verdünnter Schwefelsäure. Hierbei wird bekanntlich das bicyclische Produkt in 2,5-Dimethylphenylessigsäureester umgelagert, und dieser wird leicht verseift; ebenso wird auch der p-Methylhydrozimtsäureester auf diesem Wege im Gegensatz zum Siebenringester schnell verseift. Besonders wichtig war aber der erste Versuch, weil die Untersuchung der Amide zeigte, dass wirklich nur diese beiden Ester entfernt waren, abgesehen von vielleicht minimalen Mengen anderer, die aber bei der 5 % betragenden p-Methylhydrozimtsäurebildung nicht in Betracht kommen können. Die Verseifung des auf 180° erhitzt gewesenen Esters bewies, dass sich keine p-Methylhydrozimtsäure gebildet hatte. Somit kann es als völlig sicher gelten, dass der p-Methylhydrozimtsäureester aus dem bicyclischen

Produkt entsteht. Es kommt noch hinzu, dass die Menge des beim Erhitzen auf 180° gebildeten p-Methylhydrozimtsäureesters etwas geringer ist als der Gehalt des rohen Kondensationsproduktes an Norcaradiënderivat. Es muss also bei der hohen Temperatur die Umlagerung des Norcaradiënringes im wesentlichen in dieser Richtung verlaufen, während sie bei der Kondensationstemperatur hauptsächlich unter Bildung von Siebenringderivaten vor sich geht.

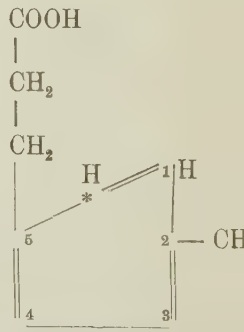
Theoretisch lässt sich die Umlagerung nur unter Aufspaltung der Bindungen 6,1 und 7,1 (resp. 6,7) des Trimethylenringes und erneuten Ringschluss mit einer Methylgruppe einer Seitenkette erklären. (In den Formeln soll dies wieder durch Wasseranlagerung und Wiederabspaltung veranschaulicht werden, obwohl die Reaktion unter Ausschluss von Wasser verläuft).



2,5-Dimethylnorcaradiëncarbonsäure



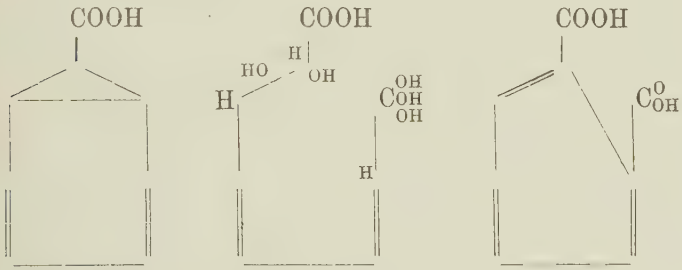
Hypothet. Zwischenprod.



p-Methylhydrozimtsäure.

In dem aliphatischen Zwischenprodukt stehen C_6 und C* gleich weit von C_1 entfernt, aber während C_6 mit 2 Wasserstoffatomen und der langen Kette $C_3H_5O_2$ belastet ist, hat C* nur drei Wasserstoffatome zu tragen. Es ist daher anzunehmen, dass das letztere weiter im Raume umherschwingt und sich C_1 mehr nähert, als C_6 es tut und infolgedessen der neue Ringschluss zwischen C* und C_1 erfolgt. Ausserdem müsste im anderen Falle ein quartäres Kohlenstoffatom entstehen, während C* bei dem Ringschluss nur tertiär wird.

Derartige Ringaufspaltungen und erneute Ringschlüsse mit anderen Kohlenstoffatomen sind schon wiederholt beobachtet worden, besonders bei Oxydationen ungesättigter cyclischer Verbindungen. So haben beispielweise O. Wallach und Perkin[1]) jun. aus der Δ 1-Cyclohexenessigsäure unter gleichzeitiger Kohlendioxydabspaltung Acetylcyclopenten erhalten. Auch für eine analoge Aufspaltung des Norcaradiënringes liegt bereits ein Beispiel vor. Buchner ist es nämlich gelungen unter den mittels Permanganat erhaltenen Oxydationsprodukten der Norcaradiëncarbonsäure Phtalsäure[2]) nachzuweisen. Buchner erklärt die Bildung derselben in folgender Weise:



Norcaradiëncarbonsäure — Hypothet. Zwischenprodukt — Phtalsäure

Aus diesem Beispiel geht klar hervor, dass der Norcaradiënring eine grosse Neigung zur Aufspaltung in der oben angegebenen Weise besitzt, denn man sollte annehmen, dass das Permanganat ausschliesslich die Doppelbindungen oxydiert und nicht die Bindungen des für sich gegen dieses Oxydationsmittel beständigen Trimethylenringes. Auffallend an der p-Methylhydrozimtsäurebildung ist zunächst die bisher wohl noch nie beobachtete Tatsache, dass der neue Ringschluss nicht zwischen zwei bisherigen Kernkohlenstoffatomen, sondern zwischen einem solchen und einer Seitenkette erfolgt, aber dies erscheint sogar als das Wahrschein-

[1]) Ber. **42**,145 (1909).
[2]) Ber. **34**,986 (1901).

lichere, wenn man bedenkt, dass das Kohlenstoffatom der Methylgruppe im Gegensatz zu den anderen primär gebunden ist.

Durch die Bildung der p-Methylhydrozimtsäure aus dem bicyclischen Produkt ist gleichzeitig ein ziemlich sicherer Beweis für die Konstitution des Letzteren erbracht, denn aus dem zweiten möglichen isomeren Norcaradiënderivat (Formel 2 S. 13) ist die Entstehung von p-Methylhydrozimtsäure ohne komplizierte Umlagerungen in keiner Weise zu erklären.

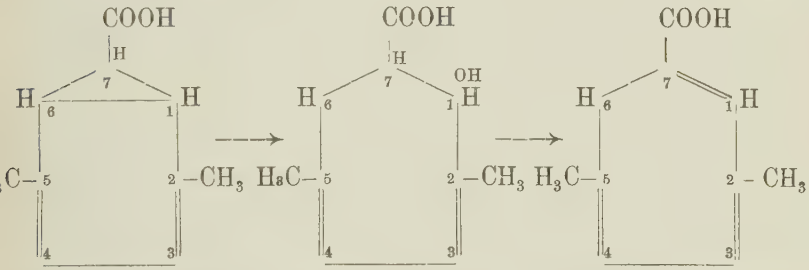
Überführung in Siebenringderivate.

Ebenso charakteristisch wie der Uebergang der bicyclischen Amide in Benzolderivate beim Kochen mit Schwefelsäure ist, ist ihre Umlagerung in Derivate eines dreifach ungesättigten Siebenringes beim Verseifen mit Alkali. Auf diesem Wege lieferte das Norcaradiëncarbonsäureamid eine Cycloheptatriëncarbonsäure, in der Buchner wegen ihres Verhaltens die Doppelbindungen in 7,2,4 Stellung annimmt, analog geht das 3,5-Dimethylnorcaradiëncarbonsäureamid beim Kochen mit Natronlauge in die Δ 7,2,4 (3,5)-Dimethylcycloheptatriëncarbonsäure über. Beide Siebenringsäuren sind aber bei längerem Kochen mit Alkali nicht beständig sondern lagern sich in Δ-Isomere um.

Auch aus dem 2,5-Dimethylnorcaradiëncarbonsäureamid gelingt es bei vorsichtigem Verseifen mit Natronlauge eine Säure vom Schmelzpunkt 98—99° zu erhalten, welche die Eigenschaften eines Cycloheptatriënderivates besitzt. Sie gibt mit konzentrierter Schwefelsäure eine pikrinsäureähnliche Gelbfärbung und entfärbt in sodaalkalischer Lösung sofort grosse Mengen Permanganat. Beides deutet auf das Vorhandensein eines dreifach ungesättigten Siebenringes hin. Bei längerem Kochen mit Natronlauge geht die Säure in ein öliges Produkt über, was wahrscheinlich durch Wanderung einer Doppelbindung bedingt wird. Materialmangel verhinderte jedoch eine nähere Untersuchung der Säure und ihres Umwandelungsproduktes.

Die Säure vom Schmelzpunkte 98—99° ist höchst wahrscheinlich die Δ7,2,4 (2,5)-Dimethylcycloheptatriën-carbonsäure, da bei vorsichtiger Verseifung mit Alkali ebenso wie in den beiden oben erwähnten Fällen keine Wanderung einer Doppelbindung vor sich gehen dürfte und selbstverständlich auch keine eines Substituenten.

Die Bildung der Siebenringsäure ist theoretisch wieder durch intermediäre Wasseranlagerung unter Sprengung der Brücke 6,1 und nachheriger Abspaltung von Wasser nach folgendem Schema zu erklären:



,5-Dimethylnorcaradiën-carbonsäure

Hypothet. Zwischenprodukt.

7,2,4 (2,5) Dimethylcycloheptatriëncarbonsäure

Dieselbe Säure würde natürlich auch entstehen, wenn das Hydroxyl an das Kohlenstoffatom 6 treten und dann bei der Wasserabspaltung die Doppelbindung sich in 6,7-Stellung bilden würde.

Erhitzt man das 2,5-Dimethylnorcaradiëncarbonsäureamid unter Luftabschluss mit Wasser auf 160°, so erhält man ein Amid von ganz anderen Eigenschaften, verwendet man eine über 180° liegende Temperatur, so erhält man statt des Amides das Ammoniumsalz der zugehörigen Säure. Die Säure, welche ebenso wie ihr Amid bei 136—137° schmilzt, zeigt das Verhalten eines Cycloheptatriënderivates. Der Schmelzpunkt einer Mischprobe dieser Säure mit der vom Schmelzpunkt 98—99° liegt aber bedeutend niedriger als der der letzteren, so dass beide verschiedene Körper sein müssen. Dagegen konnte aber durch Schmelzpunktmisch-

proben der Säuren und Amide bewiesen werden, dass die obige Säure mit der weiter unten eingehend beschriebenen Δ7,2,5 (2,5)-Dimethylcycloheptatriëncarbonsäure identisch ist. Die Entstehung dieser Säure muss man sich so vorstellen, dass zunächst wieder die Δ7,2,4-Säure entsteht, und dann die eine Doppelbindung verschoben wird.

Im folgenden sollen nun zunächst geeignete Verfahren zur Darstellung dieser Säure besprochen und dann die Konstitution der Säure selbst erörtert werden.

Derivate des Kohlenstoffsiebenringes.

Da der grösste Teil des Kondensationsproduktes bei der Behandlung mit Ammoniak nicht angegriffen wurde, so musste angenommen werden, dass derselbe aus Cycloheptatriënderivaten bestände. Um diese in fester Form zu erhalten, musste der Ester verseift werden. Die nach den verschiedensten Richtungen mit Alkali angestellten Versuche lieferten zunächst nur ölige Säuren. Dagegen führt die Verseifung mit Schwefelsäure zu einem festen Produkt, welches nur durch geringe Mengen anhaftenden Öles verunreinigt ist. Die Untersuchung dieses Produktes hat gezeigt, dass hier ein Gemenge von 3 isomeren Säuren vorliegt. Diese lassen sich aber leicht durch fraktionierte Fällung von einander trennen und zwar erhält man hierbei eine ungesättigte und zwei gegen Permanganat völlig beständige Säuren.

Von den letzteren wurde die eine als p-Methylhydrozimtsäure durch Vergleich mit synthetisch hergestellter und durch Oxydation zu Terephtalsäure (Schmelzpunkt und Analyse des Dimethylesters) erkannt. Das Auftreten derselben in den Verseifungsprodukten musste erwartet werden, da ihr Ester, wie die Behandlung mit Ammoniak gezeigt hat, im Kondensationsprodukt vorhanden ist. Man erhält auch auf beiden Wegen die gleiche Menge von dieser Säure.

Die andere gesättigte Säure, welche bei 128—129° schmilzt, ist 2,5-Dimethylphenylessigsäure, wie durch die Schmelzpunkte und Analysen der Säure und des Amides festgestellt worden ist. Die Säure musste beim Kochen mit

Schwefelsäure aus dem in geringen Mengen im Kondensationsprodukt vorhandenen bicyclischen Ester entstehen. Da aber die auf diese Weise erhaltene Ausbeute an Dimethylphenylessigsäure grösser ist als der Gehalt des Kondensationsproduktes an bicyclischen Ester, so muss die Säure noch aus einem zweiten Körper beim Kochen mit Schwefelsäure entstehen, worauf später noch näher eingegangen werden soll.

Die dritte so erhaltene Säure erwies sich als identisch mit der aus dem bicyclischen Amid beim Erhitzen auf über 160° erhaltenen ungesättigten Säure vom Schmelzpunkt 136—137°. Beim Kochen mit Schwefelsäure geht diese Saure, und zwar je nach der Konzentration der Schwefelsäure verschieden schnell, in 2,5-Dimethylphenylessigsäure über, wodurch sich der hohe Gehalt des Verseifungsproduktes an der letzteren erklärt. Das eben beschriebene Verfahren zur Darstellung der ungesättigten Säure ist aber wegen der dabei nicht zu vermeidenden Umlagerung und wegen der schweren Verseifbarkeit der Ester durch Säuren unrentabel und zeitraubend. Man muss nämlich, um die Bildung des Benzolderivates auf ein Minimum zu beschränken, einerseits möglichst verdünnte Schwefelsäure anwenden und andererseits den Versuch häufig unterbrechen, um die entstandene Säure zu entfernen. Wegen der äusserst schweren Verseifbarkeit des Äthylesters ist es auch nötig, um die Verseifungsdauer zu verkürzen, den Methylester anzuwenden, dessen Darstellung mit schlechteren Ausbeuten vor sich geht. Nebenher werden noch bei dem langen Kochen mit Schwefelsäure beträchtliche Mengen des Esters zerstört, und die Gesamtausbeute an Säure beträgt nur 75 % und die an ungesättigter im günstigsten Falle 30 %.

Dies Verfahren ist also aus den erwähnten Gründen wenig geeignet, um grössere Mengen dieser Siebenringsäure darzustellen. Aber lange Zeit wurde vergeblich nach einem besseren gesucht, erst nachdem es gelungen war das 2,5-Dimethylnorcaradiëncarbonsäureamid in diese Säure überzuführen, da lag die Hoffnung nahe, dass es auf ähnliche

Weise gelingen würde, die Säure aus dem Kondensationsprodukt in grösseren Mengen herzustellen, zumal E. Buchner und F. Lingg[1]) diesen Weg schon erfolgreich zur Darstellung der β-Cycloheptatriëncarbonsäure benutzt haben. Wenn in dem Kondensationsprodukt der bicyclische Ester auch nur noch in geringen Mengen vorhanden ist, so enthält dasselbe doch zweifellos beträchtliche Mengen des Δ7,2,4-Esters, und es war zu erwarten, dass sich dieser bei höherer Temperatur ebenso verhalten würde, wie der bicyclische. In der Tat gelingt es aus dem Kondensationsprodukt, wenn man es in der von Buchner und Lingg beschriebenen Weise im evakuierten Schiessrohr längere Zeit auf 160—170° erhitzt hat, durch Verseifen mit Alkali beträchtliche Mengen der gewünschten Säure zu erhalten. Am besten verwendet man zur Verseifung alkoholisches Kali, denn mit diesem kann man in kurzer Zeit beliebige Mengen des Esters verseifen und enthält eine Ausbeute von 40—45 % an der ungesättigten Säure, ausserdem entsteht beim Erhitzen, wie bereits hervorgehoben, eine grössere Menge p-Methylhydrozimtsäure und der Rest ist aus öligen ungesättigten Produkten zusammengesetzt. Die 2,5-Dimethylphenylessigsäure entsteht, wie zu erwarten war, hierbei garnicht. Durch längeres Erhitzen lässt sich die Ausbeute nicht mehr erhöhen, dagegen liefern die öligen Säuren bei längerem Kochen mit Schwefelsäure neben 2,5-Dimethylphenylessigsäure noch geringe Mengen der ungesättigten Säure vom Schmelzpunkt 136—137°. Das ölige Säuregemenge, welches beim Verseifen des noch nicht überhitzten rohen Kondensationsproduktes mit Alkali entsteht, verhält sich gegen Schwefelsäure genau so. Dies deutet darauf hin, dass die öligen Produkte aus einem Gemenge Δ-isomerer Siebenringsäuren bestehen, die durch das Kochen mit Schwefelsäure alle in dieselbe Säure übergeführt werden.

Die zweite Methode zur Darstellung der ungesättigten Säure ist der ersten sowohl wegen der besseren Ausbeute, als auch wegen ihrer Einfachheit entschieden vorzuziehen.

---

[1]) Ber. 31,402 (1898).

Die so erhaltene Säure entfärbt in sodaalkalischer Lösung grosse Mengen Permanganat und gibt mit konzentrierter Schwefelsäure eine pikrinsäureähnliche Gelbfärbung, wie alle Cycloheptatriëncarbonsäuren. Sie ist auch im reinsten Zustand schwach gelb gefärbt. Dies ist allem Anscheine nach auf das Zusammentreffen der negativen Carboxylgruppe mit den Kohlenstoffdoppelbindungen zurückzuführen, denn das Säureamid, in dem der negative Charakter der Carbonylgruppe durch die Amidogruppe abgestumpft ist, ist rein weiss gefärbt.

Konstitution der Dimethylcycloheptatriëncarbonsäure.

Da die Stellung der Methylgruppen zur Carboxylgruppe in dieser Säure sich aus ihrer Darstellung aus dem 2,5-Dimethylnorcaradiëncarbonsäureamid ergibt, so war es für ihre Konstitutionsermittelung am wichtigsten zu beweisen, dass sie wirklich ein Cycloheptatriënderivat ist, was auf Grund ihrer Darstellung und ihrer eben erwähnten Eigenschaften als ziemlich sicher gelten konnte.

Zunächst kann man leicht durch vollständige Reduktion nachweisen, dass die Säure einen Kohlenstoffring enthält. Um derartige cyclische Carbonsäuren völlig zu hydrieren, hat man wegen ihrer schweren Reduzierbarkeit bisher stets ihre siedende amylalkoholische Lösung mit Natrium behandeln müssen. Aber auch auf diese Weise hat man das gesättigte Produkt stets nur in ziemlich schlechter Ausbeute erhalten. Vor kurzem haben R. Willstätter und E. Mayer[1]) ein neues Reduktionsverfahren veröffentlicht, welches sie in Fällen, wo alle bisher gebräuchlichen Methoden versagten, mit Erfolg angewendet haben, und zwar haben sie einfach Wasserstoff bei Gegenwart von Platinmohr in die ätherische Lösung des Körpers bei gewöhnlicher Temperatur eingeleitet. Ein Versuch Willstätters hat gezeigt, dass Benzoësäure auf diesem Wege direkt in die Hexahydroverbindung übergeführt werden kann, ohne dass dabei

[1]) Ber. **41**,1475 (1908).

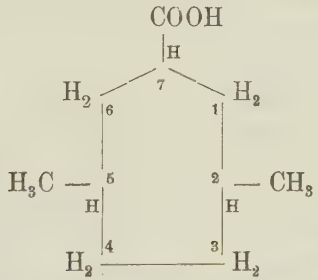
partiell hydrierte Zwischenprodukte auftreten. Willstätter hat jedoch den weitaus grössten Teil der Benzoësäure unverändert zurückerhalten. Genau wie die Benzoësäure verhält sich die obige ungesättigte Säure in diesem Falle. Arbeitet man aber in einer siedenden ätherischen Lösung, so gelingt es die Säure quantitativ in ein gesättigtes öliges Produkt überzuführen. Diese ölige Säure liefert ein schön kristallisierendes Amid vom Schmelzpunkt 185—186°, welches gegen Permanganat völlig beständig ist. Zu demselben Amid gelangt man auch, wenn man die Säure erst mit Natriumamalgan und dann mit Natrium und Amylalkohol reduziert, jedoch sind die Ausbeuten hiebei wesentlich schlechter und betragen höchstens 20 %.

Die Analyse dieses Amides hat gezeigt, dass die Säure bei der Reduktion 6 Atome Wasserstoff aufgenommen hat, und dass das Reduktionsprodukt noch 2 Atome Wasserstoff weniger enthält als eine aliphatische Monocarbonsäure mit gleichviel Kohlenstoffatomen. Es muss also in der ursprünglichen Säure ein ringförmiges Produkt mit drei Doppelbindungen vorliegen. Dass mindestens drei Doppelbindungen in der Säure vorhanden sind, kann man auch durch die Addition von Brom zeigen, denn sie addiert vier Atome Brom, und dass dabei entstehende Produkt ist noch ungesättigt, wie die Baeyer'sche Permanganatreaktion zeigt.

Die Ueberführung in das Hexahydroprodukt besagt aber nicht, dass ein Siebenring in der Säure vorhanden ist, sondern es kann ebenso gut ein Ring mit weniger Kohlenstoffatomen vorliegen und ein Teil der Doppelbindungen in einer Seitenkette stehen. Einen Beweis für das Vorhandensein eines Siebenringes liefert die glatte Ueberführung der Säure in 2,5-Dimethylphenylessigsäure, welche beim Kochen mit 50 %iger Schwefelsäure in kurzer Zeit mit guter Ausbeute stattfindet. Enthielte die ursprüngliche Säure einen Ring mit 6 oder weniger Kohlenstoffatomen, so müsste schon in ihr ebenso wie in der aus ihr entstehenden Phenylessigsäure die Carboxylgruppe um mindestens ein Kohlenstoffatom vom Ringe entfernt stehen. Ester derartiger Säuren müssten aber,

selbst wenn sie eine Doppelbindung in der Seitenkette in α-Stellung zur Carboxylgruppe enthielten, durch Ammoniak ebenso wie die isomeren Norcaradiënderivate leicht in die Amide verwandelt werden, denn in ihnen kann das der Carboxylgruppe benachbarte Kohlenstoffatom ausser an diese nur sekundär gebunden sein. Die Beständigkeit des Esters gegen Ammoniak beweist aber, dass das in α-Stellung zur Carboxylgruppe stehende Kohlenstoffatom ausser an diese noch tertiär gebunden sein muss. Dies kann aber nur der Fall sein, wenn es in einem Ringe steht. Hieraus folgt, dass beim Kochen mit Schwefelsäure ein Kohlenstoffatom aus dem Ringe heraustritt. Da hierbei ein Sechsring entsteht, muss in der ursprünglichen Säure ein Siebenring vorliegen.

Die beiden Methylgruppen stehen wie schon erwähnt an den Kohlenstoffatomen 2 und 5, die gesättigte Säure ist demnach die 2,5-Dimethylcycloheptancarbonsäure:

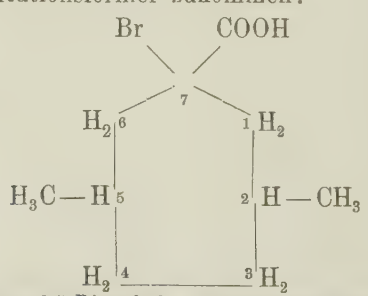


Trotzdem auf Grund obiger Tatsachen das Vorhandensein eines Siebenringes in der ungesättigten Säure als sicher erwiesen gelten kann, so sollte doch noch ein direkter Beweis dafür durch oxydative Aufspaltung eines einfach ungesättigten Derivates erbracht werden.

Da durch partielle Reduktion eine derartige Verbindung nicht erhalten werden konnte, wurde versucht, auf dem Umweg über die Hexahydroverbindung zu einer solchen zu gelangen. Um in der gesättigten Säure eine Doppelbindung zu regenerieren, sollte zunächst durch Substitution ein Atom Brom eingeführt werden, da solche bromierten Säuren leicht Bromwasserttoff abspalten.

Zur Bromierung wurde A. v. Baeyers Modifikation[1]) der Volhard-Zelinsky'schen Methode benutzt, welche Aschan[2]) erfolgreich zur Darstellung der α-Bromhexahydrobenzoësäure angewendet hat. Es zeigte sich aber, dass selbst bei mässiger Wärme die Einwirkung des Broms auf das Dimethylcycloheptancarbonsäurechlorid bei Gegenwart von Phosphoroxychlorid nicht in einheitlicher Richtung erfolgt. Beim Verseifen des Chlorides entsteht nämlich ein Gemenge von öligen und kristallisierten Produkten. Aber auch die letzteren sind nicht einheitlicher Natur und erst nach häufigem Umkristallisieren erhält man in höchstens 10 % Ausbeute einen bei 152—153° schmelzenden Körper. Durch Analyse konnte festgestellt werden, dass es ein Monobromsubstitutionsprodukt ist. Bei dem ziemlich komplizierten Molekül kann die schlechte Ausbeute verschiedene Ursache haben. Wahrscheinlich sind es aber die Methylgruppen der Seitenketten, welche bei solchen Bromierungen entweder teilweise mit in Reaktion treten oder auf andere Weise störend wirken, denn Einhorn und Willstätter[3]) haben gefunden, dass die Dehydrogenisation von o- und m-Hexahydrotoluylsäure mittels Brom im Gegensatz zu anderen hydrierten Benzolcarbonsäuren nur äusserst schlechte Ausbeuten liefert.

Da nach der Volhard-Zelinsky'schen Methode auf Grund der Untersuchungen von K. Auwers[4]) stets α-bromierte Säuren entstehen, so muss dem so erhaltenen Körper folgende Konstitutionsformel zukommen:



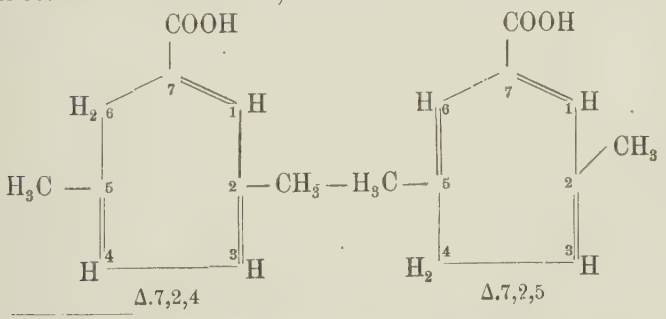
7-Brom-2,5-Dimethylcycloheptancarbonsäure.

[1]) Ann. d. **245**,175.
[2]) Ann. d. Chem. **271**,265.
[3]) Ann. d. Chem. **280**,89.
[4]) Ber. **24**,2209 u. 2233 (1891).

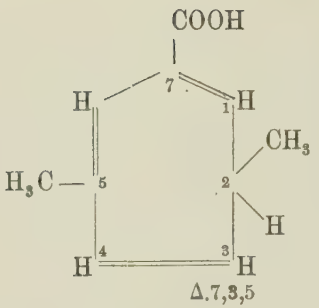
Die bromierte Säure wird, wie zu erwarten ist, von Permanganat in sodaalkalischer Lösung nach einiger Zeit oxydiert. Versetzt man sie mit alkoholischer Kalilauge, so scheidet sich allmählich die berechnete Menge Bromkalium ab, und es entsteht eine ölige ungesättigte Säure, höchst wahrscheinlich Δ 1 (2,5) - Dimethylcycloheptencarbonsäure. Mangel an bromierter Säure verhinderten eine weitere Untersuchung dieser ungesättigten Verbindung, es wurden aber Oxydationsversuche mit Permanganat, Chromsäure und Salpetersäure mit ihr ausgeführt. Da solche Ringaufspaltungen durch Oxydation nie ganz einheitlich verlaufen, so war von vornherein wenig Aussicht auf Erfolg vorhanden, denn es standen für jeden Versuch nur 0,15 gr. zur Verfügung. In der Tat wurden nur ölige Produkte erhalten, von deren weiterer Untersuchung aus Materialmangel Abstand genommen werden musste.

Infolge der schlechten Ausbeute bei der Bromierung ist es also bisher nicht möglich gewesen, den direkten Beweis für das Vorhandensein eines Siebenringes in der Säure vom Schmelzpunkt 136—137° auf diesem Wege zu erbringen.

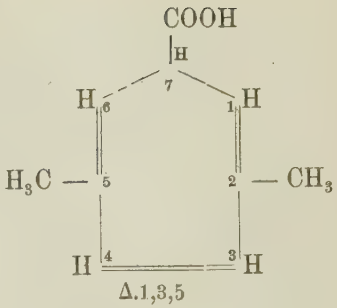
Zur vollständigen Konstitutionsermittelung der 2,5-Dimethylcycloheptatriëncarbonsäure war es noch nötig die Stellung der Doppelbindungen zu bestimmen. Durch Verschiebung der letzteren im Ringe sind nach der Theorie 4 Δ-Isomere zu erwarten[1]).



[1]) Lässt man die Doppelbindungen weiter in der Richtung des Uhrzeigers wandern, so erhält man wieder dieselben Säuren.



Δ.7,3,5



Δ.1,3,5

In der Δ7,3,5-Säure ist das Kohlenstoffatom 2 asymmetrisch, daher sind von dieser Säure eine racemische und zwei optisch aktive Formen zu erwarten. Da diese Säure sich hierdurch wesentlich von den anderen unterscheidet, soll hierauf später noch einmal zurückgekommen werden.

Die Δ7,2,4-Säure ist, wie schon erwähnt, höchst wahrscheinlich die beim Verseifen des bicyclischen Amides mit Alkali erhaltene Säure vom Schmelzpunkt 98—99°.

Ein sicherer Schluss über die Stellung von 2 Doppelbindungen in der Säure vom Schmelzpunkt 136—137° lässt sich aus ihrem Verhalten bei der Reduktion mit Natriumamalgan ziehen. Behandelt man die Säure in der Kälte in sodaalkalischer Lösung mit Natriumamalgan, so nimmt sie sie 2 Atome Wasserstoff auf, und man erhält eine unbeständige Säure vom Schmelzpunkt 38—40°. Da A. v. Baeyer in seinen bahnbrechenden Arbeiten über die hydroaromatischen Carbonsäuren[1]) nachgewiesen hat, dass unter diesen Bedingungen nur solche Doppelbindungen reduziert werden, welche in α-Stellung zur Carboxylgruppe stehen, so muss auch in dem Cycloheptatriënderivat eine solche in α-Stellung gestanden haben.

Die so erhaltene 2,5-Dimethylcycloheptadiëncarbonsäure geht beim Kochen mit Natronlauge in eine isomere bei 81,5—82,5° schmelzende Verbindung über. Hieraus folgt, dass sich in der ursprünglichen Dihydrosäure und dem-

[1]) Ann. d. Chem. **251**,257 usw.

entsprechend auch in der dreifach ungesättigten Säure eine zweite Doppelbindung in β-Stellung befunden hat, denn nach den Arbeiten von Fittig[1]) werden β-ungesättigte Säuren beim Kochen mit Alkali in α-ungesättigte umgelagert. In der ursprünglichen Säure befindet sich also je eine Doppelbindung in α- und β-Stellung. Dieser Forderung genügen aber von den vier möglichen Säuren nur 2 nämlich die Δ7,2,5- und Δ7,3,5-Säure. Eine Entscheidung, welche von diesen die Säure vom Schmelzpunkt 136—137° ist, konnte auf Grund der bisherigen Versuche nicht mit völliger Sicherheit gefällt werden, jedoch ist es sehr wahrscheinlich, dass die vorliegende Säure die Δ7,2,5 (2,5)-Dimethylcycloheptatriën-carbonsäure ist.

Die beiden in Betracht kommenden Säuren unterscheiden sich, wie schon hervorgehoben dadurch, dass die Δ7,3,5-Säure im Gegensatz zu der andern ein asymmetrisches Kohlenstoffatom besitzt. Diese Säure muss sich daher in optisch aktive Komponenten zerlegen lassen. Um eine Entscheidung herbeizuführen, wurde die vorliegende Säure auf ihre Spaltbarkeit durch optisch aktive Basen untersucht. Die Mehrzahl der verwendeten Basen nämlich Brucin, Strychnin, Chinin und Cinchonin liefert aber mit der Säure äusserst schlecht oder garnicht kristallisierende Salze, nur das Cinchonidin gibt ein schwer lösliches, gut kristallisierendes Salz. Die aus fraktioniert kristallisiertem Salz zurückgewonnene Säure zeigte aber kein Drehungsvermögen, auch nach Zusatz von Ammoniummolybdat, welches häufig das Drehungsvermögen aktiver Körper um ein Vielfaches erhöht[2]), wurde nicht die geringste optische Aktivität beobachtet. Dieser eine Versuch kann natürlich wie alle negativen Versuche nicht als voller Beweis dafür betrachtet werden, dass die Säure wirklich nicht spaltbar ist. Ladenburg hat beispielsweise einzelne Fälle beobachtet[3]), in denen bei derartigen Versuchen spaltbare Körper bei der Zerlegung der Salze wieder die

[1]) Ber. **24**,82 (1891).
[2]) Landolt, Das optische Drehungsvermögen. S. 216.
[3]) Ber. **31**,524; Ber. **31**,937; Ber. **31**,1969. (1898).

inaktive Form lieferten. Er hat dann gezeigt, dass die Kristallisationstemperatur hierbei massgebend ist, und dass unter gewissen Bedingungen die partiell racemischen Salze auskristallisieren können[1]). Aber immerhin sind diese Fälle verhältnismässig selten, so dass auf Grund der obigen Tatsache mit ziemlicher Sicherheit angenommen werden kann, dass die vorliegende Säure kein asymmetrisches Kohlenstoffatom hat.

Die Darstellungsweise der Säure durch Erhitzen des Esters auf 160° spricht zwar zunächst dafür, dass in ihr die Doppelbindungen an derselben Stelle stehen, wie in der analog hergestellten β-Cycloheptatriëncarbonsäure, und diese glaubt Buchner wegen ihrer Umlagerung in die γ-Säure beim langen Kochen mit Alkali als Δ7,3,5-Säure ansprechen zu können. Aber gerade inbezug auf ihr Verhalten gegen Alkali, für welches die Stellung der Doppelbindungen vielfach massgebend ist, unterscheidet sich die vorliegende Säure von der β-Cycloheptatriëncarbonsäure, denn sie wird auch beim langen Kochen mit konzentriertem alkoholischem Kali nicht im geringsten verändert. Da auf Grund der bisherigen Erfahrungen sich stets die Säuren als beständig gegen Alkali erwiesen haben, in denen die Doppelbindungen möglichst nahe zur Carboxylgruppe stehen, und häufig andere Isomere in diese bei langen Kochen mit Alkali übergegangen sind, so spricht die Beständigkeit gegen Alkali, ebenso wie das negative Resultat bei dem Spaltungsversuch entschieden dafür, dass die vorliegende Säure die Δ7,2,5-Säure ist. Unerklärlich bleibt es nur, dass es weder aus dem Kondensationsprodukt noch aus dem bicyclischen Amid und der daraus entstehenden Δ7,2,4-Säure gelingt, durch Kochen mit Alkali diese Säure darzustellen.

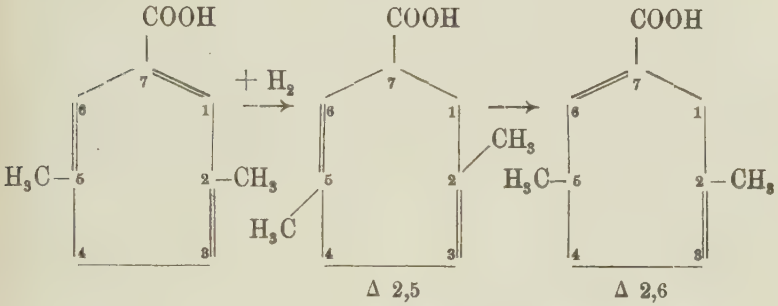
Durch die Feststellung der dritten Doppelbindung in der Dimethylcycloheptatriëncarbonsäure kann auch die Stellung

---

[1]) Unter partiell racemischen Salzen versteht Ladenburg solche, die aus einer aktiven und einer racemischen Komponente bestehen.

der Doppelbindungen in den Dihydrosäuren als erwiesen gelten; denn es ist nach den Beobachtungen Baeyers ausgeschlossen, dass bei der Reduktion mit Natriumamalgan in sodaalkalischer Lösung oder bei dem kurzen Kochen mit wässrigem Alkali die in γ-Stellung zur Carboxylgruppe befindliche Doppelbindung ihre Stellung ändert.

Die Reduktion und Umlagerung geht demnach in folgender Weise vor sich:



2,5-Dimethylcycloheptadiëncarbonsäure.

Die so erhaltene Δ2,6-Dihydrosäure wird, trotzdem sie eine Doppelbindung in α-Stellung enthält, durch Natriumamalgan weder in der Kälte noch in der Hitze weiter reduziert. Dies muss auf den Einfluss der positiven Methylgruppen zurückgeführt werden, denn A. v. Baeyer[1]) hat festgestellt, dass bei ungesättigten Monocarbonsäuren gleichzeitig vorhandene negative Gruppen die Reduktion erleichtern, positive dagegen erschweren; so wird die Phenylacrylsäure leicht die Methylacrylsäure schwer durch Natriumamalgan reduziert.

In ihrem Verhalten zeigen die beiden Dihydrosäuren manche Verschiedenheit, so ist beispielsweise die Δ2,6-Säure einige Zeit an der Luft beständig, während es überhaupt nicht gelungen ist, die Δ2,5-Säure in ganz reiner Form zu erhalten, da sie an der Luft schnell verharzt. Die Δ2,5-Säure gibt aber ein beständiges uud gesättigtes Dihydrobromid,

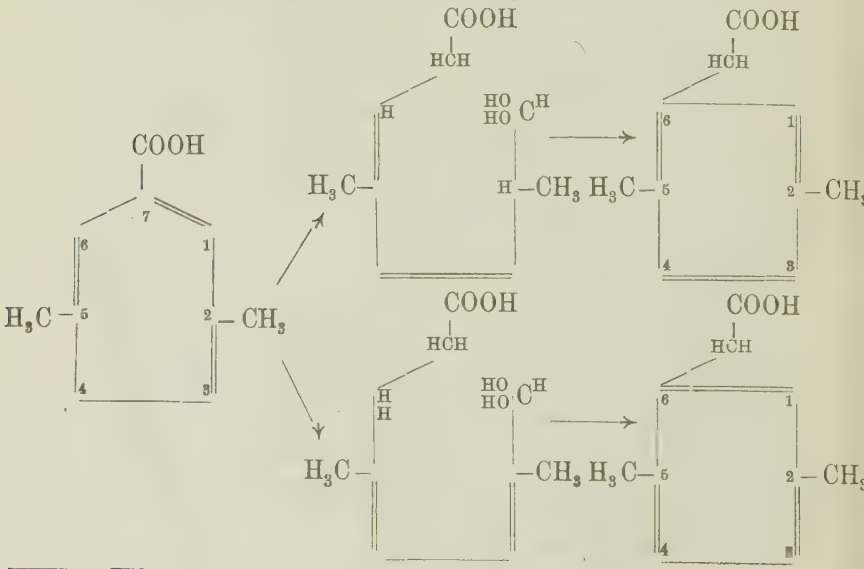
[1]) Ann d. Chem. **251**, 265.

wodurch ein weiterer Beweis erbracht ist, dass in der Dihydrosäure zwei und in der ursprünglichen Säure drei Doppelbindungen vorliegen.

Von den Eigenschaften der Δ7,2,5 (2,5)-Dimethylcycloheptatriëncarbonsäure ist noch die schon erwähnte Ueberführung derselben in 2,5-Dimethylphenylessigsäure beim Kochen mit Schwefelsäure zu besprechen.

Die Umwandlung des dreifach ungesättigten Siebenringes in einen Benzolring ist bisher nur mittels Bromwasserstoff ausgeführt worden, dabei ist der Vorgang zweifellos ein viel komplizierterer, denn es tritt ziemlich sicher intermediär eine umfangreiche Bromwasserstoffaddition ein[1]). Eine derartige Addition von Schwefelsäure oder nur von Wasser ist wohl unmöglich, und man muss hier einfach eine Aufspaltung des Siebenringes an einer Doppelbindung durch Wasseranlagerung und neuen Ringschluss unter Wasserabspaltung annehmen, ähnlich wie bei der p-Methylhydrozimtsäurebildung.

In diesem Falle muss allerdings gleichzeitig eine Verschiebung einer der beiden anderen Doppelbindungen stattfinden, wie es folgende Formeln zeigen:



[1]) Delbrück, Diss. Berlin 1907, S. 16.

Der dreifach ungesättigte Siebenring scheint durch die Belastung mit Methylgruppen unbeständiger zu werden. Hierfür spricht sowohl die Behandlung mit Bromwasserstoff als auch die mit Schwefelsäure, denn die α- und β-Cycloheptatriëncarbonsäuren geben bei gewöhnlicher Temperatur mit Bromwasserstoff ein Dihydrobromid und erst bei 100° ein Benzolderivat, die 3,5-Dimethylcycloheptatriëncarbonsäure liefert aber schon bei gewöhnlicher Temperatur mit Bromwasserstoff eine Dimethylphenylessigsäure. Ebenso haben Buchner und Feldmann beim Kochen des 3-Methylcycloheptatriëncarbonsäureesters mit 30 %iger Schwefelsäure nur geringe Mengen eines Benzolderivates erhalten, während die Δ7,2,5 (2,5)-Dimethylcycloheptatriëncarbonsäure schon mit 15 %iger Schwefelsäure beträchtliche Mengen eines Benzolderivates liefert.

Experimenteller Teil.

Darstellung des Diazoessigesters.

Der Diazoessigester wurde aus salzsaurem Glycinester nach der Methode von Th. Curtius[1]) dargestellt. Der dazu notwendige Glycinester wurde aus Ammoniak und Monochloressigsäure nach den Angaben von Hantzsch und Silberad[2]) gewonnen.

Die Ausbeuten, welche aus so hergestelltem Glycinmethylester an Diazoessigmethylester erhalten wurden, waren zunächst äusserst gering und als Hauptprodukt entstand beim Diazotieren ein anderer Körper. Dieselbe Erfahrung haben kürzlich Curtius, Darapsky und Müller[3]) bei käuflichem Glycinmethylester gemacht. Sie haben nachgewiesen, dass das in der Hauptsache entstehende Produkt Nitrosodiglykolamidsäureester ist und dementsprechend der grösste Teil des Ausgangsmaterials Digylykolamidsäureester. Die Annahme von Curtius, dass die Diglykolamidsäure schon beim Zusammengiessen von Ammoniak und Monochloressigsäure in grossen Mengen entsteht, scheint mir nicht richtig, denn das nach demselben Verfahren hergestellte salzsaure Glycin liefert beim Verestern mit Äthylalkohol in guter Ausbeute einen reinen salzsauren Glycinester, wie die Diazotierung desselben zeigt.

---

[1]) Journ. f. prakt. Chem. (2) **38**,401.
[2]) Ber. **33**,70 (1900).
[3]) Ber. **41**,356 (1908).

Da ich zu den Kondensationen viel Diazoessigmethylester brauchte, und die von Curtius jetzt benutzte Darstellungsmethode aus Methylenamidoacetonitril[1]) aus äusseren Ursachen nicht geeignet war, so habe ich das andere Verfahren für die Methylesterdarstellung brauchbar ausgestaltet.

Die Untersuchung hat gezeigt, dass wahrscheinlich die bisher angewandte Esterifizierungsmethode die Ursache der Diglykolamidsäurebildung ist. Unterbricht man nämlich das Einleiten der Salzsäure lange vor der Sättigung, so erhält man einen Ester, der mit verhältnismässig guter Ausbeute Diazoessigester liefert. Ich erhielt daraus 55 % Diazoessigmethylester. Es scheint also die heissgesättigte methylakoholische Salzsäure auf den Glycinmethylester im Gegensatz zum Äthylester in der Weise einzuwirken, dass 2 Mol. desselben 1 Mol. Ammoniak abspalten. Untersuchungen in dieser Richtung sind noch nicht ausgeführt worden, so dass sich vorläufig nichts genaueres darüber sagen lässt. Auch bei Anwendung von Salzsäure einer bestimmten Konzentration zur Veresterung wird sich wahrscheinlich ein noch reinerer Glycinester erhalten lassen. Zur erwähnen ist noch, dass das längere Einleiten von Salzsäure die Ausbeute nicht erhöht, aus 500 gr. Monochloressigsäure wurden 380—400 gr. Glycinmethylester erhalten. Im ganzen sind in dieser Arbeit zu Kondensationszwecken 700 gr. Diazoessigmethylester und 420 gr. Äthylester verwendet worden.

Darstellung des Kondensationsproduktes.

Die Kondensation führt man am besten in folgender Weise aus:

200 gr. p-Xylol, welche vorher über Natrium getrocknet und destilliert worden sind, werden mit 20 gr. Diazoessigäthyl- resp. methylester in einem Rundkolben aus Jenaer Glas auf einem Sandbade am Rückflusskühler zum Sieden

---

[1]) Jay und Curtius, Ber. **27**,59 (1894); Klages, Ber. **36**,1506 (1903).

erhitzt. Die Stickstoffentwicklung verhindert einen Siedeverzug und macht die Anwendung von Siedesteinen unnötig. Um den Reaktionsverlauf zu beobachten, fängt man den entweichenden Stickstoff auf. Die anfangs lebhafte Gasentwicklung, welche in einer allmählich absteigenden Kurve regelmässig abnimmt, hört nach $3^1/_2$—4 Stunden fast völlig auf. Man unterbricht jetzt die Reaktion, obgleich noch geringe Mengen unveränderter Diazoverbindung vorhanden sind, da diese letzten Reste infolge der grossen Verdünnung nur äusserst langsam reagieren. Die entwickelte Stickstoffmenge beträgt beim Äthylester $3^3/_4$ l., beim Methylester fast 4 l., wärend theoretisch 4 resp. $4^1/_2$ l. zu erwarten sind. Da die Kondensation stets gleichmässig verläuft, kann man das Auffangen des Stickstoffes auch unterlassen, und sie einfach nach vierstündigem Kochen unterbrechen. Will man das bicyclische Produkt aus dem Ester gewinnen, so empfiehlt es sich, die Reaktion bereits nach dreistündiger Dauer zu unterbrechen. Es ist dann zwar noch mehr unveränderter Diazoessigester vorhanden und dementsprechend die Ausbeute etwas geringer, aber das Kondensationsprodukt ist reicher an Dimethylnorcaradiënderivat. Nach dem Erkalten destilliert man das unveränderte p-Xylol im Vakuum ab, es geht bei 13 mm Druck bei 33 –35° über und ist durch den noch vorhandenen Diazoessigester gelb gefärbt. Um die letzten Reste des p-Xylols überzutreiben, steigert man die Aussentemperatur auf 100°. Das so zurückgewonnene p-Xylol verwendet man direkt zu einer neuen Kondensation. Der Rückstand wird durch fraktionierte Destillation im Vakuum gereinigt. Man vereinigt hierzu zweckmässig die Rückstände von 2 Kondensationen und fängt bei Verwendung von Äthylester folgende Fraktionen auf:

Fraktion	Siedetemperatur	Druck	Temp. des Metallbades	Ausbeute
1)	—128°	12 mm	—145°	3 gr.
2)	128—136°	„	145—155°	32 „
(Hauptmenge	131—132°)			
3)	136—150°	„	155—175°	5 „

Das Kondensationsprodukt ist in der Hauptsache in Fraktion 2 enthalten und diese beträgt 47,5 % der Theorie, aber auch die Fraktionen 1 und 3 bestehen im wesentlichen daraus, und durch nochmaliges Destillieren der von mehreren Versuchen vereinigten Vor- und Nachläufe kann man aus beiden noch 4—5 gr. erhalten. Die Gesamtausbeute beträgt demnach 53—55 %. Bei Verwendung von Methylester erhält man im ganzen eine Ausbeute von 40—45 %. Der Siedepunkt des Methylesters liegt ungefähr 10° niedriger (Hauptfraktion 120—128° bei 12 mm Druck).

Im Destillierkolben hinterbleiben beträchtliche Mengen einer zähflüssigen dunkelbraunen Masse, welche sich im Vakuum bei einer Metallbadtemperatur von 180—200° unter Aufschäumen zersetzt. Beim Methylester scheiden sich hierbei im Ansatzrohr des Fraktionierkolbens Kristalle ab, welche bei 101—102° schmelzen und in wässriger Sodalösung suspendiert von Permanganat sofort oxydiert werden. Diese bestehen allem Anscheine nach aus Furmarsäuredimethylester, denn eine Mischprobe mit reinem Furmarsäureester vom Schmelzpunkt 103° zeigte keine Schmelzpunktserniedrigung. Demnach scheint der Rückstand beträchtliche Mengen von symmetrischem Azinbernsteinsäureester zu enthalten, welcher bekanntlich bei 150° in Stickstoff und Furmarsäureester zerfällt[1]). Dies erklärt auch die Tatsache, dass bei der Kondensation nicht die theoretisch zu erwartende Menge Stickstoff frei wird. Wahrscheinlich ist ausser dem Azinbernsteinsäureester auch Pyrazolintricarbonsäureester, das zweite häufig aus Diazoessigester durch teilweise Stickstoffabspaltung entstehende Produkt[2]) im rohen Kondensationsprodukt vorhanden. Es wurden allerdings nie Kristalle desselben beobachtet.

Das Kondensationsprodukt ist ein fast farbloses Öl, von charakteristisch aromatischem Geruch. Von Permanganat wird es sofort oxydiert und in konzentrierte Schwefelsäure

---

[1]) Curtius und Jay, Journ. f. Prakt. Chem. 39 (2) 55 (1889).
[2]) Buchner und C. v. d. Heide, Ber. 34,345 (1901).

einget ragen, erzeugt es eine gelbrote Farbe, welche ziemlich schnell rotbraun wird. An der Luft färbt es sich allmählich gelb durch Oxydation, bei einem quantitativ durchgeführten Versuch nahmen drei Gramm Ester in 3 Tagen 15 ccm Sauerstoff auf.

Bei der Analyse liefert der 2 mal im Vakuum destillierte Ester stets zu wenig Kohlenstoff und Wasserstoff und zwar beides in gleichen Mengenverhältnissen, dies ist wohl darauf zurückzuführen, dass er stets von durch Oxydation entstandenen an Sauerstoff reicheren Produkten verunreinigt ist.

Analysen des Äthylesters [1]).

I) 0,1822 g Sbst.: 0,4821 g CO_2, 0,1344 g H_2O
II) 0,1549 g Sbst.: 0,4100 g CO_2, 0,1137 g H_2O
III) 0,1295 g Sbst.: 0,3445 g CO_2, 0,0972 g H_2O
IV) 0,1381 g Sbst.: 0,3663 g CO_2, 0,1007 g H_2O

$C_{12}H_{16}O_2$, Mol. 192. Ber. C 74,94, H 8,40.
Gef. I) C 72,15, H 8,27
II) C 72,19, H 8,21
III) C 72,55, H 8,30
IV) C 72,34, H 8,16

Analyse des Methylesters.

0,1458 g Sbst.: 0,3782 g CO_2, 0,0999 g H_2O.
$C_{11}H_{14}O_2$, Mol. 178. Ber. C 74,16 H 7,78.
Gef. C 70,75 H 7,66.

Die Molekulargewichtsbestimmung, welche mit Methylester nach der Methode von Landsberger ausgeführt wurde, ergab folgende Werte: (Lösungsmittel Benzol)

I) 0,371 g Sbst.: 0,405° Siedepunktserhöhung in 13,21 g Lösungsmittel.
II) 0,469 g Sbst.: 0,455° Siedepunktserhöhung in 14,06 g Lösungsmittel.

$C_{11}H_{14}O_2$ Ber. Mol. 178.
Gef. Mol. I) 185. II) 196.

---

[1]) Zu den mit einer Klammer verbundenen Analysen wurde dasselbe Material benutzt.

Versuche zur Kondensation bei Gegenwart von Kupfer.

100 g p-Xylol und 1 g Kupferpulver (Naturkupfer C von Kahlbaum) wurden in der beschriebenen Weise zum Sieden erhitzt und 10 g Diazoessigmethylester, welche mit 15 g p-Xylol verdünnt waren, durch einen Tropftrichter in kleinen Portionen zugegeben. Es trat jedesmal sofort eine lebhafte Stickstoffentwicklung ein. Nachdem innerhalb von 3 Stunden der ganze Diazoessigester zugesetzt war, wurde noch kurze Zeit gekocht. Die entwickelte Stickstoffmenge entsprach fast der theoretisch zu erwartenden Nach dem Abdestillieren des Xylols, welches völlig farblos überging, schieden sich im Rückstand beträchtliche Kristallmengen ab. Diese wurden nach dem völligen Erkalten abgesaugt und mit Alkohol gewaschen, das Filtrat wurde im Vakuum fraktioniert. Als Vorlauf wurden weitere Mengen von dem kristallinischen Produkt erhalten, bei der Siedetemperatur des Kondensationsproduktes gingen 2,5 g über und ein geringer Rückstand blieb im Kolben zurück. Die Ausbeute an kristallinischem Produkt betrug 2 g, es schmolz nach einmaligem Umkristallisieren scharf bei 103° und die Analyse bestätigte, dass Fumarsäuredimethylester vorlag.

0,1097 g Sbst.: 0,2005 g CO_2, 0,0556 g H_2O.

$C_6H_8O_4$, Mol. 144,08, Ber. C 49,97, H 5,61.

Gef. C 49,85, H 5,68.

Bei einem Versuch zur Kondensation bei 100° wurde das p-Xylol mit dem Kupfer in einem siedenden Wasserbad erhitzt. Um eine Abscheidung des Kupfers am Boden zu vermeiden, wurde ein lebhafter, gut getrockneter Kohlendioxydstrom durchgeleitet, wodurch natürlich ein Auffangen des Stickstoffs unmöglich wurde. Auf diese Weise wurden aus 10 g Diazoessigester nur 0,5 g Kondensationsprodukt erhalten.

Methylester und Ammoniak.

2,5-Dimethylnorcaradiëncarbonsäureamid Smp. 163—164° und p-Methylhydrozimtsäureamid Smp. 135°.

10 g durch dreistündige Kondensationsdauer hergestellter Methylester werden mit 100 ccm wässrigem bei 0° gesättigtem

Ammoniak versetzt und in einer festverschlossenen Stöpselflasche zwei Tage lang auf der Schüttelmaschine geschüttelt. Das ganze wird dann über Nacht in Eis gestellt, hierbei kristallisiert das bicyclische Amid grösstenteils aus. Durch scharfes Absaugen und mehrmaliges Waschen mit Wasser entfernt man den anhaftenden unveränderten Ester, welchen man dann von der ammoniakalischen Mutterlauge abgiesst und zum zweiten Mal in derselben Weise mit frischem Ammoniak behandelt. Bei nochmaligem Schütteln mit Ammoniak erhält man dann kein Amid mehr. Die Ausbeute an bicyclischem Amid beträgt nur 0,4 g, dasselbe ist nach einmaligem Umkristallisieren aus verdünntem Alkohol bereits rein, es kristallisiert in feinen weissen, die ganze Masse erfüllenden Nädelchen. Im Kapillarrohre beginnt es sich bei 157° gelb zu färben und schmilzt unter Braunfärbung bei 163—164°. Mit konzentrierter Schwefelsäure gibt das Amid eine charakteristische Rotfärbung. Es ist äusserst unbeständig an der Luft und färbt sich bereits nach kurzer Zeit gelb. Der Schmelzpunkt sinkt sogar schon um 2—3° bei zweitägigem Liegen im Vakuum über Schwefelsäure. In wässriger Soda suspendiert reduziert es grosse Mengen Permanganat.

Zur Analyse wurde zweimal aus 10%igem Alkohol umkristallisiert:

0,1179 g Sbst.: 0.3186 g CO_2, 0,0874 g H_2O.
0,1221 g Sbst.: 9,6 ccm f. N. (22°, 753 mm).

$C_{10}H_{13}ON$, Mol. 163,17.

Ber. C 73,54, H 8,05, N 8,59.
Gef. C 73,70, H 8,31, N 8,78.

Um das Amid in reiner Form zu erhalten, ist es nötig, obige Angaben genau innezuhalten, denn sonst erhält man ein Gemenge von bicyclischem Amid und p-Methylhydrozimtsäureamid. Das letztere bleibt bei Einhaltung obiger Vorschrift in den Mutterlaugen gelöst. Lässt man das Ammoniak in einer Saugflasche durch Evakuieren an der Wasserstrahlpumpe verdunsten, so scheidet sich ein Gemenge beider Amide aus, welches unscharf bei 110—120° schmilzt.

Die Hauptmenge des p-Methylhydrozimtsäureamides befindet sich in der ersten ammoniakalischen Mutterlauge, man kann es leicht auf folgende Weise rein gewinnen.

Das feingepulverte Gemisch beider Amide wird in einem kleinen Scheidetrichter mit verdünnter Sodalösung versetzt und unter häufigem Umschütteln solange Permanganat zugegeben, bis die Farbe desselben eine halbe Stunde bestehen bleibt. Dann zieht man das ganze mehrmals mit Äther aus. Und erhält nach dem Verdunsten des Äthers das reine p-Methylhydrozimtsäureamid in einer Ausbeute von 5 % des angewandten Esters. Nach einmaligem Umkristallisieren aus Wasser ist es rein und schmilzt bei 135°[1]).

2,5-Dimethylnorcaradiëncarbonsäureamid und Schwefelsäure.

2,5-Dimethylphenylessigsäure Sm.P. 128—129°.

0,15 g Amid wurden mit 10 ccm 15 %iger Schwefelsäure solange gekocht, bis sich eine Probe in der Kälte glatt in Alkali löste. Beim Erkalten kristallisierte eine etwas bräunlich gefärbte Säure aus, welche nach zweimaligem Umkristallisieren aus Wasser scharf bei 128—129° schmolz. Gegen Permanganat war die sodaalkalische Lösung der Säure völlig beständig. Eine Analyse konnte wegen Materialmangel nicht ausgeführt werden, aber eine Mischprobe mit der beim Verseifen des Kondensationsproduktes erhaltenen 2,5-Dimethylphenylessigsäure zeigte keine Erniedrigung des Schmelzpunktes.

2,5-Dimethylnorcaradiëncarbonsäureamid und Natronlauge.

Δ7,2,4 (2,5)-Dimethylcycloheptatriëncarbonsäure Sm.P. 98—99°.

0,2 g des Amides wurden mit 20 ccm 5 %iger Natronlauge auf einem siedenden Wasserbad erwärmt, bis kein Ammoniak

[1]) Analysen des Amides und der Säure und der Beweis, dass es p-Methylhydrozimtsäure ist, werden weiter unten gegeben.

mehr entwich. Die gut abgekühlte Lösung wurde mit Schwefelsäure angesäuert, wobei sich eine ölige Säure abschied, die aber nach kurzer Zeit fest wurde. Nach dem Umkristallisieren aus verdünntem Alkohol schmolz sie nicht ganz scharf bei 98—99°. Die sodaalkalische Lösung der Säure entfärbt grosse Mengen Permanganat, mit konzentrierter Schwefelsäure gibt die Säure eine pikrinsäureähnliche Gelbfärbung. An der Luft ist die Säure beständig, durch Kochen mit Alkali wird sie in ein öliges Produkt übergeführt.

0,1 g Säure wurden mit 10 ccm 20 %iger Natronlauge eine Stunde gekocht, beim Ansäuern schied sich die Säure ölig ab und blieb auch bei tagelangem Stehen ölig. Auch nach weiterem 3stündigen Kochen mit 20 %iger Natronlauge wurde sie nicht fest. Eine weitere Untersuchung musste aus Materialmangel unterbleiben.

2,5-Dimethylnorcaradiëncarbonsäureamid und Wasser auf 160° erhitzt.

Δ7,2,5 (2,5)-Dimethylcycloheptatriëncarbonsäure
Sm.P. 136—137°.

0,2 g des Amides wurden mit 5 ccm Wasser in einem an der Wasserstrahlpumpe gut evakuierten Schiessrohr 5 Stunden lang auf 160—170° erhitzt. Nach dem Erkalten wurden die Kristalle abgesaugt und etwas anhaftendes Öl durch Abpressen auf Ton entfernt. Das so erhaltene Amid gab mit konzentrierter Schwefelsäure eine reine Gelbfärbung, das Rohprodukt schmolz bei 115—118°. Nach dreimaligem Umkristallisieren aus Wasser schmolz es scharf bei 136—137° und eine Mischprobe mit Δ7,2,5 (2,5)-Dimethylcycloheptatriëncarbonsäureamid, welches weiter unten beschrieben ist, zeigte denselben Schmelzpunkt.

Beim Erhitzen des bicyclischen Amides auf 180° erhält man statt des Amides die zugehörige Säure. Leider standen zur Ausführung dieses Versuches nur 0,05 g zur Verfügung. Diese wurden mit 1 ccm Wasser in der angegebenen Weise auf 180—190° erhitzt. Der Röhreninhalt bestand

nach dem Erhitzen aus einer klaren gelben Flüssigkeit, bei Zusatz eines Tropfens Schwefelsäure schied sich eine kristallinische Säure ab, welche nach einmaligem Umkristallisieren bei 132—133° schmolz. Die Mischprobe mit reiner Δ7,2,5 (2,5)-Dimethylcycloheptatriëncarbonsäure vom Schmelzpunkt 136—137° schmolz bei 133—134°.

Verseifung des Kondensationsproduktes.

Die Darstellung der Δ7,2,5 (2,5)-Dimethylcycloheptatriëncarbonsäure aus dem Kondensationsprodukt kann auf zweierlei Weise ausgeführt werden, denn es führt sowohl die Verseifung mit Schwefelsäure als auch die mit Alkali unter gewissen Bedingungen zum Ziel. Zunächst soll das zur Verseifung mit Schwefelsäure benutzte Verfahren beschrieben werden.

Aus den im theoretischen Teil erörterten Gründen empfiehlt es sich bei der Verseifung mit Säure den Methylester zu verwenden. 10 g Methylester werden mit 200 ccm 15 %iger Schwefelsäure 15 Stunden lang am Rückflusskühler gekocht und die Flüssigkeit nach dem Erkalten dreimal ausgeäthert. Um das im Äther vorhandene Gemenge von Säure und unverändertem Ester zu trennen, schüttelt man die ätherische Lösung mit verdünnter Natronlauge aus. Den unveränderten Ester behandelt man nach dem Abdestillieren des Äthers nochmal in derselben Weise. Aber auch hierbei wird noch nicht aller Ester verseift. Zur Verseifung dieses nach 30stündigem Kochen zurückerhaltenen Esters vereinigt man zweckmässig die Rückstände mehrerer Portionen und kocht dieselben nochmal ebenso lange in der beschriebenen Weise mit Schwefelsäure. Die alkalische Lösung der Säure kühlt man auf 0° ab und säuert mit Schwefelsäure an. Die Säure fällt hierbei zunächst ölig aus, sie beginnt aber bereits nach kurzer Zeit kristallinisch zu werden. Nach 12stündigem Stehen saugt man sie ab. Das Filtrat ist dann völlig klar, nur den Kristallen haftet etwas Öl an. Die

Gesamtausbeute an Säure beträgt 70—75 % und verteilt sich auf die einzelnen Portionen in folgender Weise:

I) 45—50 % II) 12—15 %
III) 7 — 8 % IV) 3 %

Die so erhaltene Säure besteht aus einem Gemenge von

1) Δ7,2,5 (2,5)-Dimethylcycloheptatriëncarbonsäure
2) p-Methylhydrozimtsäure
3) 2,5-Dimethylphenylessigsäure.

Diese trennt man durch fraktionierte Fällung mit verdünnter Schwefelsäure, wobei sie sich in obiger Reihenfolge nach einander ausscheiden. Die einzelnen Portionen, welche bei der Verseifung erhalten werden, haben aber eine verschiedene Zusammensetzung, so ist beispielsweise die p-Methylhydrozimtsäure nur in den ersten beiden enthalten, ebenso hat auch jede Partie einen verschiedenen Gehalt an den beiden anderen Säuren. Aber bei Einhaltung gleicher Verseifungsbedingungen weist die Zusammensetzung der entsprechenden Portionen stets nur sehr geringe Abweichungen auf. Die folgende Tabelle gibt den Gehalt der verschiedenen Portionen an den einzelnen Säuren bei der beschriebenen Versuchsanordnung an.

Verseifungsdauer	Ausbeute an Säure in %	Zusammensetzung der Säure[1]) Dimethylcycloheptatriëncarbonsäure	p-Methylhydrozimtsäure
1—15 Std.	45—50	30—35 %	10—12 %
15—30 „	12—15	40—45 %	3—5 %
30—45 „	7—8	50—55 %	
45—60 „	3		

Diese Zusammensetzung musste für jede Portion erst durch eine Reihe von Versuchen ermittelt werden. Nachdem die Zusammensetzung einmal festgestellt ist, lässt sich die fraktionierte Fällung leicht ausführen, man darf zu einem

[1]) Der Gehalt an Dimethylphenylessigsäure lässt sich nicht genau feststellen, da diese stets durch beträchtliche Mengen Öl verunreinigt ist

Versuch natürlich nur Säure von entsprechenden Portionen vereinigen. Zur Fällung verwendet man am besten eine doppeltnormale Schwefelsäure, denn 1 ccm derselben scheidet genau 0,3 g Säure ab. Lässt man die Schwefelsäure aus einer Bürette zufliessen, so kann man die Fällung genau in der gewünschten Weise regulieren. Am einfachsten verwendet man zu einem Versuch 3 oder 6 g Säure, dann braucht man zur Ausfüllung derselben gerade 10 resp. 20 ccm. Schwefelsäure obiger Konzentration und kann mit Hilfe der Tabelle sofort sehen, wie viel man davon zusetzen muss, um die einzelnen Säuren gerade auszufällen. Die Siebenringssäure scheidet sich hierbei als feinkörniger Niederschlag aus, während die p-Methylhydrozimtsäure ebenso wie das Gemenge beider flockig ausfällt. Bei einiger Übung kann man so ungefähr die Grenze erkennen, jedoch ist es dazu nötig die Schwefelsäure äusserst langsam zuzugeben, während man im anderen Falle die berechnete Menge Schwefelsäure auf einmal zusetzen kann. Der Einfachheit halber ist dies daher vorzuziehen, besonders da die beiden gesättigten Säuren durch das Aussehen ihres Niederschlages nicht zu unterscheiden sind.

Der zweite Weg, der zur Darstellung der ungesättigten Säure benutzt werden kann, ist der folgende:

20 g Äthylester werden in ein an der Wasserstrahlpumpe gut evakuiertes Schiessrohr eingeschmolzen und 10 Stunden auf 160—170° erhitzt. Der Ester färbt sich hierbei unter geringer Zersetzung ziemlich dunkel. Es muss daher vor der Verseifung noch einmal im Vakuum destilliert werden, wobei 10 % dunkel gefärbte Zersetzungsprodukte zurückbleiben. Der so behandelte Ester wird mit einem geringen Überschuss von 25 %iger methylalkoholischer Kalilauge versetzt und umgeschüttelt. Hierbei tritt eine beträchtliche Erwärmung und nach kurzer Zeit völlige Lösung des Esters ein, unter Abscheidung von etwas p-methylhydrozimtsaurem Kalium. Um die Reaktion zu beenden, erwärmt man noch eine halbe Stunde auf dem Wasserbad, verdampft den Alkohol und löst den Rückstand in einem Liter Wasser. Die

Ausfällung der Säure muss man durch vorsichtigen Zusatz von verdünnter Schwefelsäure ausführen, setzt man nämlich einen Überschuss hinzu, so erhält man ein schmieriges Produkt. Am besten verfährt man in der Weise, dass man zunächst zur neutralen Lösung langsam so viel Schwefelsäure zugibt, als nötig ist, um 40 % der Säure auszufällen. Hierbei erhält man eine feste kristallinische Säure. Nach dem Absaugen derselben setzt man weiter kleine Portionen Schwefelsäure hinzu, die Säure scheidet sich jetzt zunächst ölig ab und wird erst nach einigem Stehen fest, sie ist jedoch durch anhaftendes Öl verunreinigt. Man erhält so gewöhnlich noch geringe Mengen der ungesättigten Säure und bei weiterem Zusatz von Schwefelsäure p-Methylhydrozimtsäure, welche ebenfalls durch ölige Produkte verunreinigt ist. Die Grenze zwischen beiden Säuren lässt sich bei der Fällung nicht genau erkennen, man muss dieselbe daher in kleinen Portionen vornehmen und jedesmal mit Permanganat untersuchen, ob das Produkt noch ungesättigt ist. Man erhält so 40—45 % ungesättigte Säure und 10—12 % p-Methylhydrozimtsäure. Die letztere befreit man von den öligen Verunreinigungen durch Behandeln mit Permanganat. Der Rest der Säure besteht aus öligen ungesättigten Produkten.

Δ7,2,5 (2,5)-Dimethylcycloheptatriëncarbonsäure Sm. P. 136—137°.

Die so gewonnene Säure ist in kaltem Wasser fast unlöslich und auch in heissem nur sehr schwer löslich. In den gebräuchlichen organischen Lösungsmitteln wie Alkohol, Äther, Schwefelkohlenstoff, Eisessig und Chloroform löst sie sich leicht. Man kann sie aus verdünntem Alkohol oder Essigsäure umkristallisieren. Man erhält hierbei mehrere centimeterlange, schwach gelb gefärbte glänzende Nadeln, welche bei 136—137° schmelzen, nachdem sie bereits einige Grade früher weich geworden sind, eine Eigenschaft, die sie auch bei häufigem Umkristallisieren nicht verlieren. An der Luft ist die Säure vollkommen beständig. Mit konzentrierter

Schwefelssäure geben kleine Mengen eine Gelbfärbung, welche allmählich in ein tiefes Rotbraun übergeht. In sodaalkalischer Lösung reduziert die Säure grosse Mengen Permanganat.

Zur Analyse wurde sie einmal aus 30 %iger Essigsäure und zweimal aus 30 %igem Alkohol umkristallisiert.

I) 0,1164 g Sbst.: 0,3119 g CO_2, 0,0763 g H_2O.
II) 0,1374 g Sbst.: 0,3680 g CO_2, 0,0931 g H_2O.

$C_{10}H_{12}O_2$, Mol. 164,12. Ber. C 73,11, H 7,38.
I) Gef. C 73,08, H 7,35.
II) „ C 73,05, H 7,59.

Titration der Säure:

0,1821 g Sbst. verbrauchten zur Neutralisation 11,23 ccm $^1/_{10}$ n-Kalilauge.

Berechnet für eine einbasische Säure von der Formel $C_{10}H_{12}O_2$: 11,10 ccm.

Um das Verhalten der Salze zu untersuchen, wurde eine 10 %ige Lösung des Ammoniumsalzes hergestellt. Bei Zusatz der betreffenden Metallsalzlösungen schieden sich das Kupfer-, Blei-, Eisen-, Zink-, Silber- und Kalksalz als schwerlösliche Niederschläge ab. Diese Salze sind auch in heissem Wasser schwer löslich, so dass sie daraus nicht umkristallisiert werden können. Erheblich leichter löslich ist das Bariumsalz, und leicht das Magnesiumsalz.

Analyse des Silbersalzes:

I) 0,1241 g Sbst.: 0,0492 g Ag.
II) 0,1266 g Sbst.: 0,0503 g Ag.

$C_{10}H_{11}O_2$ Ag, Mol. 271,04. Ber. Ag 39,82.
Gef. I) Ag 39,65.
II) Ag 39,73.

Methylester der Säure: 3 g Säure wurden durch Kochen mit 10 g 10 %iger methylalkoholischer Schwefelsäure verestert. Der Ester siedet bei 12 mm Druck scharf bei 120—121°. Gegen Permanganat und konzentrierte Schwefelsäure verhält er sich wie die Säure. An der Luft nimmt

er im Gegensatz zu dem Kondensationsprodukt keinen Sauerstoff auf.

Das Amid der Säure wurde nach der bekannten Methode über das Säurechlorid dargestellt: Zu 1 g Säure wird allmählich die berechnete Menge Phosphorpentachlorid (1,25 g) hinzugefügt, wobei sich die Masse unter lebhafter Salzsäureentwickelung verflüssigt. Um die Reaktion zu Ende zu führen, erwärmt man kurze Zeit auf dem Wasserbad. Das Gemisch von Säurechlorid und Phosphoroxychlorid wird dann tropfenweise unter guter Eiskühlung in 8 ccm bei 0° gesättigtes Ammoniak eingetragen. Das Amid scheidet sich hierbei fast quantitativ in fester Form aus und wird aus heissem Wasser umkristallisiert. Man erhält es so in farblosen Nadeln, welche ebenso wie die Säure bei 136—137° schmelzen. Das Amid hat dieselben Eigenschaften wie die Säure, es ist auch an der Luft ebenso beständig wie diese.

Zur Analyse wurde es zweimal aus Wasser und einmal aus Ligroin umkrystallisiert.

0,1201 g Sbst.: 0,3233 g CO_2, 0,0867 g H_2O.
0,1092 g Sbst.: 8,6 ccm f. N. (20°, 750 mm).

$C_{10}H_{13}ON$, Mol. 163,17.
Ber. C 73,54, H 8,05, N 8,59.
Gef. C 73,42, H 8,09, N 8,84.

Durch Kochen des Amides mit Natronlauge oder Schwefelsäure erhält man die unveränderte Säure vom Schmelzpunkt 136—137° zurück.

Δ 7,2,5 (2,5)-Dimethylcycloheptatriëncarbonsäure und Brom.

Die Säure addiert zwei und vier Atome Brom.

Dibromid. Dieses stellt man in folgender Weise dar: 0,5 g Säure werden in 1 g Schwefelkohlenstoff gelöst und unter guter Kühlung 0,5 g Brom (2 Atome) ebenfalls in etwas Schwefelkohlenstoff gelöst, zugegeben. Es tritt sofort Entfärbung ein, und nach einigen Minuten beginnt eine Kristallabscheidung. Nach einer Stunde saugt man die

Kristalle ab. Die Ausbeute beträgt nur 60 % der Theorie. Beträchtliche Mengen Bromwasserstoff, welche bei der Reaktion auftreten, zeigen, dass noch Nebenreaktionen vor sich gehen. Das Dibromid scheidet sich aus heissem Ligroin in kleinen weissen Nadeln ab, welche sich an der Luft schnell gelb färben, bei längerem Liegen zersetzen sie sich. Das Dibromid färbt sich im Kapillarrohr bei 110° gelb und schmilzt bei 126° unter Aufschäumen und Braunfärbung. Eine Brombestimmung ergab folgendes Resultat:

0,1473 g Sbst.: 0,1711 g AgBr.
$C_{10}H_{12}O_2Br_2$, Mol. 324,04. Ber. Br 49,35.
Gef. Br 49,43.

Tetrabromid. Auf dieselbe Weise kann man ein Tetrabromid der Säure erhalten. Allerdings geht die Addition von 4 Atomen Brom wesentlich langsamer vor sich, erst nach mehreren Stunden tritt eine Entfärbung und Kristallabscheidung ein. Nach mindestens 8stündigem Stehen saugt man die Kristalle ab. Die Ausbeute beträgt nur 50 %. Das Tetrabromid löst sich in heissem Ligroin fast garnicht. Man kann es aber aus Benzol umkristallisieren. Beim schnellen Erhitzen beginnt es sich bei 160° gelb zu färben und wird allmählich immer dunkler, so dass es bei 183° fast schwarz ist, bei 185° zersetzt es sich völlig unter geringem Aufschäumen und Verkohlen. An der Luft ist es viel beständiger wie das Dibromid. In sodaalkalischer Lösung entfärbt es nur noch geringe Mengen Permanganat. Eine Brombestimmung, mit zweimal aus Benzol umkristallisiertem Produkt ausgeführt, ergab den erwarteten Bromgehalt.

0,1036 g Sbst.: 0,1599 g Ag Br.
$C_{10}H_{12}O_2Br_4$, Mol. 483,96. Ber. Br 66,09.
Gef. Br 65.68.

p-Methylhydrozimtsäure Sm.P. 116,5—117,5°.

Die zweite beim Verseifen des Kondensationsproduktes erhaltene Säure ist gegen Permanganat in sodaalkalischer Lösung vollkommen beständig. Zur Reinigung kann man

sie aus Wasser oder Ligroin umkristallisieren, sie kristallisiert in schönen weissen Nadeln, welche bei 116,5—117,5° schmelzen.

Zur Analyse wurde zweimal aus Wasser und einmal aus Ligroin umkristallisiert.

0,1156 g Sbst.: 0,3102 g CO_2, 0,0776 g H_2O.
$C_{10}H_{12}O_2$, Mol. 164,12 Ber. C 73,11, H 7,38.
Gef. C 73,18, H 7,52.

Um die Säure zu identifizieren, wurde sie zunächst nach der schon beschriebenen Methode übers Chlorid ins Amid übergeführt. Dieses kristallisiert aus Wasser in kleinen Nädelchen, es ist bereits nach einmaligem Umkristallisieren rein und schmilzt bei 135°.

0,1062 g Sbst.: 0,2868 g CO_2, 0,0778 g H_2O.
$C_{10}H_{13}ON$, Mol. 163,17. Ber. C 73,54, H 8,05.
Gef. C 73,65, H 8,21.

0,1033 g Sbst.: 8,0 ccm f. N (18°, 759 mm).
Ber. N 8,59, Gef. N 8,89.

Der Schmelzpunkt des Amides stimmte aber mit keinem der bekannten Amide von dieser Zusammensetzung überein, welche auf Grund des Schmelzpunktes der Säure in Betracht kommen konnten. Daher wurde die Säure zur Ermittelung der Stellung der Substituenten in alkalischer Lösung auf einem siedenden Wasserbad mit Permanganat oxydiert. Die hierbei erhaltene Säure wurde, da sie beim Erhitzen auf 350° nicht schmolz, mittels Phosphorpentachlorid und Methylalkohol in ihren Methylester verwandelt. Dieser schmolz nach zweimaligem Umkristallisieren aus Methylalkohol bei 140°, dem Schmelzpunkte des Terephtalsäuredimethylesters. Die Analyse bestätigte das Vorliegen dieses Körpers.

0,1296 g Sbst.: 0,2941 g CO_2, 0,0592 g H_2O.
$C_{10}H_{10}O_4$ Mol. 194,10. Ber. C 61,82, H 5,20.
Gef. C 61,89, H 5,16.

Hierdurch war bewiesen, dass die Säure ein Benzolderivat mit zwei in p-Stellung befindlichen Substituenten ist.

Da die Säure dieselbe Zusammensetzung und dieselben Eigenschaften wie die von v. Miller und Rhode[1]) und von Kröber[2]) beschriebene p-Methylhydrozimtsäure hatte, deren Amid noch nicht bekannt war, wurde diese zum Vergleich hergestellt. Die Reduktion der mittelst der Perkinschen Synthese nach der von v. Miller und Rhode angegebenen Methode hergestellten p-Methylzimtsäure, wurde mit Natriumamalgan ausgeführt. Die so erhaltene reduzierte Säure schmolz bei mehrmaligem Umkristallisieren aus Ligroin konstant bei 116,5—117,5°[3]). Sie wurde in der gewöhnlichen Weise in das Amid übergeführt, auch dies zeigte nach einmaligem Umkristallisieren ebenso wie das obige Amid den Schmelzpunkt 135°. Mischproben der synthetischen p-Methylhydrozimtsäure und ihres Amides mit den zu identifizierenden Körpern ergaben keine Schmelzpunktserniedrigung, wodurch der Beweis erbracht ist, dass die Säuren identisch sind.

2,5-Dimethylphenylessigsäure. Sm.P. 128—129°.

Die dritte Säure, welche neben den beiden beschriebenen bei der Verseifung des Kondensationsproduktes mit Schwefelsäure entsteht, ist zunächst durch beträchtliche Mengen anhaftenden Öles verunreinigt, man löst sie daher in Soda und setzt solange Permanganat hinzu, bis die Farbe desselben eine Stunde lang bestehen bleibt. Nach dem Abfiltrieren des Braunsteins scheidet sich beim Ansäuern die Säure in ziemlich reiner Form aus. Man kristallisiert sie aus heissem Wasser um. Nach zweimaligem Umkristallisieren ist der Schmelzpunkt konstant, er liegt bei 128—129°.

0,1165 g Sbst.: 0.3125 g CO_2, 0,0773 g H_2O.
$C_{10}H_{12}O_2$ Mol. 164,12. Ber. C 73,11, H 7,38.
Gef. C 73,16, H 7,43.

---

[1]) Ber. **23**,1898 (1890).

[2]) Ber. **23**,1030 (1890).

[3]) v. Miller und Rhode geben den Sm.P. auf 116°, Kröber auf 120° an.

Das nach der bekannten Methode hergestellte Amid schmolz in reinem Zustand bei 154°. Zur Analyse wurde 2 mal aus heissem Wasser umkristallisiert.

0,1284 g Sbst.: 0,3468 g CO_2, 0,0933 g H_2O.
0,0949 g Sbst.: 7,2 ccm f. N. (20°, 772 mm).

$C_{10}H_{13}ON$. Mol. 163,17.

Ber. C 73,54, H 8,05, N 8,59.
Gef. C 73,65, H 8,15, N 8,78.

Guerbet[1]) gibt die Schmelzpunkte der 2,5-Dimethylphenylessigsäure und ihres Amides auf 128° und 154° an. Die Uebereinstimmung dieser Schmelzpunkte mit den der oben beschriebenen Produkte und die durch die Analysen bewiesene Zusammensetzung derselben wurden als genügender Beweis dafür betrachtet, dass die Säure vom Schmelzpunkt 128—129° 2,5-Dimethylphenylessigsäure ist.

Die 2,5-Dimethylphenylessigsäure erhält man aus der ungesättigten Säure vom Schmelzpunkt 136—137° auf folgende Weise:

1 g ungesättigte Säure wird 8 Stunden lang mit 30 ccm 50 %iger Schwefelsäure am Rückflusskühler gekocht. Beim Erkalten scheidet sich eine feste Säure aus, die durch etwas anhaftendes Öl braun gefärbt ist. Zur Reinigung behandelt man sie mit Permanganat. Die so erhaltene Säure schmilzt nach einmaligem Umkristallisieren bei 128—129°. Die Ausbeute beträgt 60 %.

Reduktion der Δ7,2,5 (2,5)-Dimethylcycloheptatriëncarbonsäure mit Wasserstoff und Platinmohr.

2,5-Dimethylcycloheptancarbonsäure.

Zur Reduktion benutzt man am besten einen Kolben von 150—200 ccm Inhalt, dessen Hals ein seitliches Ansatzrohr trägt, welches mittels Glasschliffes mit einem langen Kugelkühler verbunden ist. Ebenso muss das Wasserstoffeinleitungsrohr in den Hals des Kolbens eingeschliffen sein,

[1]) Compt. rend. **125**,36.

denn die lange Einwirkung des Ätherdampfes greift Korke und Gummistopfen stark an und extrahiert sie, sodass das Reaktionsprodukt dabei verunreinigt wird. Zur Reduktion verfährt man folgendermassen:

3 g Säure und 1,5 g Platinmohr[1]) werden in dem oben beschriebenen Kolben mit 50 ccm Äther übergossen und auf dem Wasserbad zum Sieden erhitzt. Man leitet einen lebhaften gut gereinigten und getrockneten Wasserstoffstrom ein, wobei man im Anfange, solange die Säure noch fest ist, darauf achten muss, dass sich das Einleitungsrohr nicht verstopft. Trotz guter Kühlung lässt es sich nicht vermeiden, dass der entweichende Wasserstoff beträchtliche Mengen Äther mit fortreisst, sodass man von Zeit zu Zeit Äther nachfüllen muss. Nach 18—25 stündiger Dauer ist die Reaktion beendet. Die Wirkung des Platinmohrs lässt aber bald nach, und bei Anwendung obiger Mengenverhältnisse kann man es nur dreimal benutzen, beim vierten Mal gelingt es selbst bei 40stündigem Wasserstoffeinleiten nicht mehr ein völlig gegen Permanganat beständiges Produkt zu erhalten. Wenn man sich durch eine Reaktion mit Permanganat von der Vollständigkeit der Reduktion überzeugt hat, filtriert man vom Platin ab und destilliert den Äther ab. Die Säure hinterbleibt in theoretischer Ausbeute als ein fast farbloses Öl, welches auch in Kältemischung nicht erstarrt. Zur Reinigung führt man die Säure in der gewohnten Weise über das Chlorid in das Amid über. Das Amid ist, obwohl es vollkommen beständig gegen Permanganat ist, noch ziemlich unrein und schmilzt unscharf bei 165—175°. Erst nach viermaligem Umkristallisieren aus verdünntem Alkohol ist der Schmelzpunkt konstant, er liegt bei 185—186°. Die Ausbeute am reinen Amid beträgt nur 60 % von der zur Reduktion verwendeten Säure. Das Amid ist in Wasser schwer löslich, ebenso in kaltem Ligroin, leicht dagegen in

---

[1]) Das Platinmohr war nach der Vorschrift von O. Löw durch Reduktion von Platinchlorid mit Formaldehyd in alkalischer Lösung hergestellt. Ber. **23**,289 (1890).

Alkohol. Zur Analyse wurde 5 mal aus 30 %igem Alkohol umkristallisiert.

0,1450 g Sbst.: 0,3774 g CO_2, 0,1479 g H_2O.
0,1379 g Sbst.: 10,5 ccm f. N. (22°, 755 mm).

$C_{10}H_{19}ON$, Mol. 169,23.

Ber. C 70,91, H 11,34, N 8,30.
Gef. C 70,98, H 11,44, N 8,52.

Die reine Säure stellt man durch Verseifen des Amides dar. 1 g Amid wird mit 20 ccm 30 %iger Schwefelsäure gekocht, bis die Substanz von Natronlauge in der Kälte klar aufgelöst wird, wozu etwa 3 Stunden erforderlich sind. Man äthert dann die saure Lösung aus und trocknet über Natriumsulfat. Nach dem Abdestillieren des Äthers erhält man die reine Säure als farbloses Öl von schwachem, angenehmen Geruch. Bei erneuter Überführung in das Amid erhält man dies sofort in reiner Form.

Bromierung der 2,5-Dimethylcycloheptancarbonsäure.

7-Brom-2,5-Dimethylcycloheptancarbonsäure.
Sm.P. 152—153°.

Die Bromierung führt man durch Erwärmen des in Phosphoroxychlorid gelösten Säurechlorids mit Brom aus. Die Reaktion vollzieht sich nach folgenden Gleichungen:

$$C_9H_{17}CO_2H + PCl_5 = C_9H_{17}COCl + POCl + HCl$$
$$C_9H_{17}COCl + Br_2 = C_9H_{16}BrCOCl + HBr.$$

Man füllt in ein kleines tariertes Glasrohr, welches an einem Ende zugeschmolzen und am anderen allmählich zu einer Kapillare ausgezogen ist, 1—2 g Brom ein, schmilzt die Kapillare zu und wiegt das Brom genau ab. Dann wiegt man die berechnete Menge übers Amid gereinigte Dimethylcycloheptancarbonsäure in einer kleinen Bombenröhre ab und setzt die berechnete Menge Phosphorpentachlorid zu. Es tritt dann sofort eine lebhafte Reaktion ein, die man durch Wasserkühlung mässigen muss. Sobald die Salzsäureentwickelung aufgehört hat, wirft man das Röhrchen mit

Brom hinein, nachdem man die Kapillare an der Stelle, wo sie sich erweitert, abgebrochen hat, sodass das Brom leicht herausfliessen und sich mit der anderen Substanz mischen kann. Man schmilzt nun das Rohr zu und erwärmt es im Wasserbade auf 60° bis die Bromfarbe verschwunden ist (3—4 Stunden). Nach dem Erkalten giesst man den Rohrinhalt zur Zerstörung des Phosphoroxychlorids in kaltes Wasser und schüttelt einige Minuten um. Dann wird die wässrige Flüssigkeit ausgeäthert und die ätherische Lösung über Natriumsulfat getrocknet. Um das Chlorid der bromierten Säure zu verseifen, erwärmt man es nach dem Abdestillieren des Äthers 2 Stunden lang auf einem Wasserbad mit der 10fachen Menge konzentrierter Ameisensäure (spec. Gew. 1,2) und verdampft dann die letztere in einer Porzellanschale auf dem Wasserbad. Es hinterbleibt ein braunes Öl, aus dem sich in einigen Tagen beträchtliche Kristallmengen ausscheiden. Das anhaftende Öl entfernt man durch Abpressen auf Ton. Die Ausbeute an festem Produkt ist äusserst schlecht und beträgt nur etwa 30 %, bei Anwendung einer höheren Temperatur ist sie noch schlechter. Benutzt man die rohe, bei der Reduktion erhaltene Säure zur Bromierung, so erhält man nur ganz geringe Mengen an festem Produkt. Dieses Rohprodukt ist noch sehr unrein. Zur Reinigung muss man es mehrmals aus viel konzentrierter Ameisensäure umkristallisieren und erhält schliesslich in 8—10 % Ausbeute die reine Säure, welche in langen dicken prismatischen Nadeln kristallisiert und bei 152—153° schmilzt, nachdem sie bereits bei 120° etwas weich geworden ist.

Zur Analyse wurde sie 6 mal aus konzentrierter Ameisensäure umkristallisiert.

0,0897 g Sbst.: 0,1574 g CO_2, 0,0563 g H_2O.

$C_{10}H_{17}O_2Br$, Mol. 249,13. Ber. C 48,17, H 6,89.
Gef. C 47,86, H 7,04.

0,1024 g Sbst.: 0,0773 g AgBr.

Ber. Br 32,10, Gef. Br 32,12.

Die Säure wird in sodaalkalischer Lösung erst nach einiger Zeit von Permanganat angegriffen. Versetzt man ihre alkoholische Lösung mit alkoholischer Kalilauge, so scheidet sich in wenigen Stunden die berechnete Menge Bromkalium ab, wobei eine ungesättigte Verbindung entsteht, wie eine Reaktion mit Permanganat zeigt.

Reduktion der Δ7,2,5 (2,5)-Dimethylcycloheptatriën-carbonsäure mit Natriumamalgan.

Δ2,5 (2,5)-Dimethylcycloheptadiëncarbonsäure.
Sm.P. 38 – 40°.

Zur partiellen Reduktion der ungesättigten Siebenringsäure verfährt man auf folgende Weise:

2 g Säure werden in etwas überschüssiger wässriger Soda gelöst, mit Wasser auf 100 ccm aufgefüllt, und die Lösung zur Kühlung in Eiswasser gestellt. Jetzt leitet man einen mässigen Kohlendioxydstrom ein und gibt 50 g 3 %iges Natriumamalgan zu. Sobald die Wasserstoffentwickelung aufgehört hat, setzt man noch 10 g Amalgan zu und schüttelt besonders gegen Ende der Reaktion häufig um. Nach Zersetzung des Amalgans filtriert man vom Quecksilber ab und säuert mit Schwefelsäure an. Wobei sich die reduzierte Säure als Öl abscheidet. Diese zieht man mit Äther aus, nachdem man vorher die Lösung mit Ammoniumsulfat gesättigt hat. Nach dem Abdestillieren des Äthers hinterbleibt ein gelblich gefärbtes Öl, dieses stellt man in Kältemischung und bringt es durch Zusatz eines Impfkristalls oder durch Kratzen mit einem Glasstab zum Kristallisieren. Nach 2—3 Stunden ist die Kristallisation beendet, und die Kristalle werden zur Entfernung des anhaftenden Öles auf Ton getan. Man erhält die Säure so in weissen bei 38—40° schmelzenden Nadeln in einer Ausbeute von 75 %. Führt man die Reduktion bei gewöhnlicher Temperatur aus, so ist die Ausbeute schlechter. Alle Versuche die Säure weiter zu reinigen waren vergeblich, denn sie ist äusserst unbeständig und man erhält neben Kristallen stets wieder ölige Produkte.

Von einer Analyse der Säure wurde daher Abstand genommen, und dafür das Amid analysiert.

Das Amid wurde in der bekannten Weise dargestellt. Man kristallisiert es aus Wasser um, der Schmelzpunkt ist auch nach mehrmaligem Umkristallisieren nicht ganz scharf, es beginnt bereits bei 138° zu sintern und ist erst bei 142° ganz geschmolzen. Die Ausbeute an reinem Amid beträgt nur 40 %. Das Amid ist ziemlich unbeständig, bereits bei eintägigem Liegen an der Luft färbt es sich gelb, allmählich verharzt es. Frisch dargestellt gibt es mit konzentrierter Schwefelsäure keine Färbung. In Sodalösung suspendiert entfärbt es viel Permanganat.

Zur Analyse wurde es 2 mal aus Wasser umkristallisiert.

0,1048 g Sbst.: 0,2783 g CO_2, 0,0872 g H_2O.
$C_{10}H_{15}ON$, Mol. 165,19. Ber. C 72,64, H 9,17.
Gef. C 72,42, H 9,33.

0,1031 g Sbst.: 7,9 ccm f. N. (18°, 751 mm).
$C_{10}H_{15}ON$. Mol. 165,19. Ber. N 8,50.
Gef. N 8,70.

Beim Verseifen mit Schwefelsäure erhält man aus dem Amid eine ölige braun gefärbte Säure.

Die obige kristallisierte Säure absorbiert vier Atome Brom, aber auch bei guter Kühlung tritt lebhafte Bromwasserstoffentwickelung auf, und es entstehen nur schmierige Produkte. Dagegen erhält man mit Bromwasserstoff in Eisessiglösung ein einheitliches

Dihydrobromid.

1 g von anhaftendem Öl möglichst gut befreite Säure wird mit 8 g Eisessig-Bromwasserstoff versetzt, wobei die Säure sofort in Lösung geht. Nach mehrtägigem Stehen beginnt eine Kristallabscheidung. Nach 8 Tagen saugt man die Kristalle ab, nachdem man die Lösung mit Kältemischung vorher gut abgekühlt hat. Die Ausbeute beträgt etwa 40% der Theorie. Die Mutterlauge hinterlässt beim Eindampfen im Vakuum beträchtliche Mengen schmieriger Produkte. Das Dihydrobromid ist an der Luft beständig. Von Permanganat

wird es in sodaalkalischer Lösung nicht sofort oxydiert. Aus heissem Ligroin kristallisiert es in kleinen weissen Nädelchen. Nach zweimaligem Umkristallisieren schmilzt es bei 120° unter Gelbfärbung und geringer Gasentwickelung.

0,1193 g Sbst.: 0,1589 g CO_2, 0,0550 g H_2O.
$C_{10}H_{16}O_2Br_2$, Mol. 328,08. Ber. C 36,58, H 4,93.
Gef. C 36,33, H 5,16.

0,0817 g Sbst.: 0,0931 g AgBr.
Ber. Br 48,74, Gef. Br 48,50.

2,6 (2,5)-Dimethylcycloheptadiëncarbonsäure.
Sm.P. 81,5—82,5°.

1 g der beschriebenen Dihydrosäure wird mit 25 ccm 20 %iger Natronlauge 3 Stunden lang gekocht. Beim Ansäuern der erkalteten Lösung scheidet sich eine kristallinische Säure ab, welche man nach dem Absaugen im Vakuum auf Ton trocknet, denn an der Luft verharzt dieses rohe Produkt schnell. Zur Reinigung löst man es in Ligroin, wobei ausser etwas Kieselsäure harzige Produkte ungelöst bleiben, von diesen filtriert man ab und lässt das Ligroin verdunsten Hierbei scheidet sich die Säure in langen farblosen prismatischen Nadeln ab. Die Ausbeute beträgt 65—70%. Verwendet man das bei der Reduktion direkt erhaltene unreine Produkt zur Umlagerung, so erhält man nur 40—50 %. Beim Umkristallisieren aus verdünntem Alkohol scheidet sich die Säure erst ölig aus. Sie wird aber bald kristallinisch. Nach ein- bis zweimaligem Umkristallisieren ist sie rein und schmilzt bei 81,5—82,5°. Mit konzentrierter Schwefelsäure gibt sie keine Färbung mehr, in sodaalkalischer Lösung entfärbt sie beträchtliche Mengen Permanganat. Die reine Säure hält sich im Gegensatz zum Rohprodukt längere Zeit ohne wesentliche Zersetzung an der Luft. allmählich färbt sie sich gelb.

Beim Kochen mit Alkali wird sie nicht verändert, bei langem Kochen beginnt sie zu verharzen. Zur Analyse wurde sie dreimal aus verdünntem Alkohol umkristallisiert.

0,1307 g Sbst.: 0,3462 g CO_2, 0,1014 g H_2O.
$C_{10}H_{14}O_2$. Mol. 166,14 Ber. C 72,22, H 8,51.
Gef. C 72,24, H 8,70.

Das Amid wurde in derselben Weise wie in früheren Fällen dargestellt. Es kristallisiert aus Wasser in weissen Nadeln, welche bei 147—148° schmelzen. Die Mischprobe mit dem Δ2,5 (2,5)-Dimethylcycloheptadiëncarbonsäureamid schmilzt unscharf bei 120°. Das Amid ist ebenso unbeständig wie das Δ-isomere.

Beim Verseifen des Amids mit Natronlauge erhält man die Säure zurück, aber auch hier tritt geringe Zersetzung ein, und die Säure ist erst nach mehrmaligem Umkristallisieren rein.

Die Säure nimmt lebhaft bis zu 4 Atomen Brom auf. In Eisessiglösung schieden sich bei Zusatz von 2 Atomen Brom geringe Mengen eines festen Produktes aus. Dieses zersetzte sich bei 115° unter Braunfärbung. Bei Versuchen es umzukristallisieren, zersetzte es sich sofort unter Bromwasserstoffentwicklung. An der Luft verschmiert es nach kurzer Zeit vollständig. In sodaalkalischer Lösung entfärbt es noch Permanganat, es scheint also ein Dibromid der Heptadiënsäure zu sein.

Lebenslauf.

Ich, Paul Schulze, evangelischer Konfession, wurde am 24. November 1884 zu Schulzendorf Kreis Arnswalde als Sohn des verstorbenen Rittergutsbesitzers und Königlichen Ökonomierats Rudolf Schulze und seiner Frau Dora geb. Caracciola geboren.

Ich besuchte von Ostern 1894 bis Ostern 1904 das Schillerrealgymnasium zu Stettin, welches ich an dem genannten Termin mit dem Zeugnis der Reife verliess. Das Sommersemester 1904 studierte ich an der Universität Marburg Naturwissenschaften. Im Herbst 1904 bezog ich die Universität Berlin und wandte mich dem Studium der Chemie zu. Von diesem Zeitpunkt ab habe ich mit Unterbrechung des Sommersemesters 1907 im Chemischen Laboratorium der Königlich Landwirtschaftlichen Hochschule zu Berlin bis zum Schluss des Sommersemesters 1909 gearbeitet und dort am 11. Januar 1907 das anorganische Verbandsexamen bestanden. Im Sommersemester 1907 habe ich im organisch-chemischen Laboratorium der Königlich Technischen Hochschule zu Charlottenburg gearbeitet und am 6. Juli das organische Verbandsexamen gemacht.

Das Wintersemester 1910 habe ich an der hiesigen Universität studiert.

Meine Lehrer waren:

in Marburg: Bauer, Fittica, Richarz, Zincke,

in Berlin: Aschkinass, Branca, Buchner, Drude, Ehrlich, Klein, Kny, Liebermann, Meyer, Meisenheimer, Nernst, Riehl, Simonis,

in Breslau: Buchner, Frech, Hintze, Löffler, Lummer.

Vorstehende Arbeit wurde in der Zeit von Februar 1908 bis Februar 1910 auf Anregung und unter Leitung von Herrn Geheimrat Prof. Dr. Buchner in den chemischen Laboratorien der Königl. Landwirtschaftlichen Hochschule zu Berlin und der Königl. Universität zu Breslau ausgeführt.

Meinem hochverehrten Lehrer bin ich für seine liebenswürdige Unterstützung und seine wohlwollenden Ratschläge während meines Studiums und besonders während der Ausführung dieser Arbeit zu grösstem Danke verpflichtet.